

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

公 募 区 分 : 環境問題対応型研究 (ミディアムファンディング枠)

研究予定期間 : 令和4 (2022) 年度 ~ 令和5 (2023) 年度

課 題 番 号 : 【2MF-2202】

体系的番号 : (J P M E E R F 2 0 2 2 M O 2)

研 究 課 題 : 「超脱CO₂を実現するハイブリッドエネルギー型生石灰製造プロセスの開発」

Research Title : Development of the Novel Hybrid Energy Assisted Quick Lime Production Process to Achieve a Great Decarbonization

研 究 代 表 者 : 福村 卓也

研究代表機関 : 一関工業高等専門学校

研究分担機関 : 富山高等専門学校

研究協力機関 : 拓南製鐵株式会社

研 究 領 域 : 気候変動領域

キ ー ワ ー ド : 脱炭素、地球温暖化防止、地域循環型社会、メカノケミカル、炭酸カルシウム

令和6 (2024) 年5月

目次

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書	1
I. 成果の概要	3
1. はじめに（研究背景等）	5
2. 研究開発目的	5
3. 研究目標	6
4. 研究開発内容	6
5. 研究成果	8
5-1. 成果の概要	8
5-2. 研究目標の達成状況	12
5-3. 研究成果の学術的意義と環境政策等への貢献	13
6. 研究成果の発表状況の概要	15
6-1. 成果の件数	15
6-2. 主な査読付き論文等の主要な成果	15
7. 国際共同研究等の状況	15
8. 研究者略歴	16
II. 成果の詳細	17
II-1 サブテーマ1「メカノケミカル法を用いた炭酸カルシウムの生石灰化プロセスの構築」	17
〔サブテーマ1要旨〕	17
1. サブテーマ1研究開発目的	17
2. サブテーマ1研究目標	17
3. サブテーマ1研究開発内容	17
4. サブテーマ1結果及び考察	18
5. サブテーマ1研究目標の達成状況	24
II-2 サブテーマ2「廃石膏の生石灰化に及ぼす不純物等の影響の解明と対策技術の構築」	26
〔サブテーマ2要旨〕	26
1. サブテーマ2研究開発目的	26
2. サブテーマ2研究目標	26
3. サブテーマ2研究開発内容	27
4. サブテーマ2結果及び考察	29
5. サブテーマ2研究目標の達成状況	36
III. 研究成果の発表状況の詳細	37
(1) 成果の件数	37
(2) 誌上発表	37
(3) 口頭発表	38
(4) 知的財産権	39
(5) 「国民との科学・技術対話」の実施	39
(6) マスメディア等への公表・報道等	40
(7) 研究成果による受賞	40
(8) その他の成果発表	40

別紙 公募審査・中間評価結果への対応

I. 成果の概要

<課題情報>

公 募 区 分：	環境問題対応型研究（ミディアムファンディング枠）
研 究 実 施 期 間：	令和 4（2022）年度 ～ 令和 5（2023）年度
課 題 番 号：	【2MF-2202】
研 究 課 題：	「超脱 CO2 を実現するハイブリッドエネルギー型生石灰製造プロセスの開発」
研 究 代 表 者：	福村 卓也（一関工業高等専門学校、教授）
重点課題（主）：	【重点課題⑦】気候変動の緩和策に係る研究・技術開発
重点課題（副）：	【重点課題⑪】ライフサイクル全体での徹底的な資源循環に関する研究・技術開発
行政要請研究テーマ（行政ニーズ）：	（3-6）アスファルトやコンクリート等の建設資材やガラス・アルミ等のプラスチック以外の素材の水平リサイクル実現に向けたリサイクルの質向上に関する研究開発
研 究 領 域：	気候変動領域

<キーワード>

キーワード 1：脱炭素
キーワード 2：地球温暖化防止
キーワード 3：地域循環型社会
キーワード 4：メカノケミカル
キーワード 5：炭酸カルシウム

<研究体制>

サブテーマ 1 「メカノケミカル法を用いた炭酸カルシウムの生石灰化プロセスの構築」

<サブテーマ 1 リーダー及び研究分担者>

機関名	部署名	役職名	氏名	参画期間
一関工業高等専門学校	未来創造工学科 化学・バイオ系	教授	福村 卓也	
一関工業高等専門学校	未来創造工学科 化学・バイオ系	教授	二階堂 満	

<サブテーマ 1 研究協力者>

機関名	部署名	役職名	氏名
一関工業高等専門学校		技術補佐員	貝原巳樹雄（2022年9月～2024年3月）

一関工業高等専門学校		技術補佐員	小野寺絵里花(2022年9月～2024年3月)
一関工業高等専門学校	専攻科	学生	須藤奈津美(2022年8月～2023年3月)
一関工業高等専門学校	未来創造工学科 化学・バイオ系	学生	小笠原深(2022年10月～2023年3月)
一関工業高等専門学校	未来創造工学科 化学・バイオ系	学生	熊谷侑紀(2023年10月～2024年3月)

サブテーマ2「廃石膏の生石灰化に及ぼす不純物等の影響の解明と対策技術の構築」

＜サブテーマ2リーダー及び研究分担者＞

機関名	部署名	役職名	氏名	参画期間
富山高等専門学校	物質化学工学科	教授	袋布 昌幹	
富山高等専門学校	物質化学工学科	准教授	高松さおり	

＜サブテーマ2研究協力者＞

機関名	部署名	役職名	氏名
富山高等専門学校	物質化学工学科	学生	鈴木 彩純(2022年8月～2023年3月)
富山高等専門学校	専攻科	学生	雨宮 佑馬(2022年8月～2023年3月)
富山高等専門学校	専攻科	学生	中村 珠那(2022年8月～2023年3月)
富山高等専門学校	物質化学工学科	学生	石金 海人(2023年2月～2024年3月)
富山高等専門学校	物質化学工学科	学生	宮崎 梨々花(2023年2月～2024年3月)

＜研究経費（間接経費を含む）＞

年度	直接経費	間接経費	経費合計
2022	15,384千円	4,614千円	19,998千円
2023	15,113千円	4,533千円	19,646千円
合計	30,497千円	9,147千円	39,644千円

1. はじめに（研究背景等）

地球温暖化への危機がここ数十年で社会的に認識され、温室効果ガスであるCO₂の大気中濃度の増加抑止に向けて、国連での1992年のリオ宣言、1997年の京都議定書、2015年のCOP21におけるパリ協定など世界的な活動の枠組みが構築されている。我が国においても、政府より2021年4月に2030年のCO₂削減目標が示され、環境省を始めとして具体的な政策が展開されている。

大気中CO₂の増加は石油などの化石資源の消費による影響が大きいことは言うまでもない。一方で、世間の認識度は低い非エネルギー起源CO₂の大きな排出源として、コンクリートやセメントなど各種産業で広く利用されている石灰石由来の生石灰に起因するものがある。生石灰は鉱山で採石された石灰石(CaCO₃)を約1000°Cで高温熱分解することで製造されるが、その際全重量の半分に相当するCO₂が大気中に放出される。我が国の年間の石灰採掘量は2007年に1.7億トン(杉田、2007)であり、全世界のCO₂発生量の8-9%程度が石灰石に依存するセメント産業であると言われている(Monteiro et al., 2017)。このことから石灰由来CO₂はいずれクローズアップされることは確実と言える。

鉱山由来の石灰石以外の石灰資源として、廃貝殻(我が国の年間発生量は約30万トン(環境省環境再生・資源循環局 漁業系廃棄物処理ガイドライン(改訂)(令和2年5月))や浄水場の硬水軟水化工程で生じるいわゆる浄水ペレットなどがある。特に後者の浄水ペレットの発生量は、例えば沖縄県の北谷浄水場のみで年間1,500トン(内里ら、2013)と比較的大量である。沖縄県の水は硬度が高く、硬度調整で生じる浄水ペレットの用途を議論していく中で、浄水ペレットからCO₂を排出させずに生石灰を合成できれば、地域未利用資源の有効利用と地球温暖化抑制への効果が生まれることを着想した(図0-1)。これに付随して、CO₂排出削減の観点だけではなく、石灰中の炭素を炭酸イオンの形態でブルーカーボン(海洋生態系に吸収される炭素)のように利用できる可能性もある。未利用CaCO₃資源以外にも、建設廃棄物としてリサイクルが渴望されている廃石膏ボード(CaSO₄・2H₂O、年間推計発生量100万トン以上((一社)石膏ボード工業会、2016))も同様のカルシウム源として利活用ができれば、新たな地域循環システムの創成が期待される。

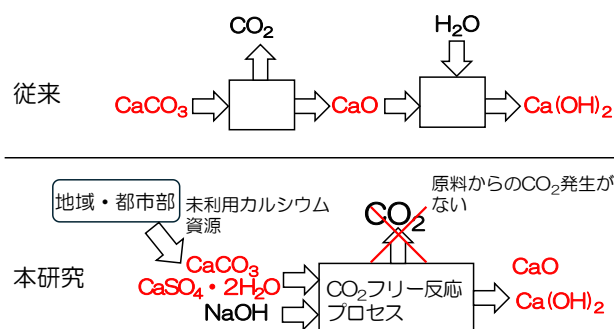


図0-1 従来のCaO、Ca(OH)₂合成フロー(上図)と本研究で提案する原料由来のCO₂発生のない新規合成プロセス(下図)

引用文献

杉田隆(2007), 石灰石鉱業の現状と課題, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, 14, 226-231
 Monteiro P., S. Miller and A. Horvath(2017), Towards sustainable concrete, Nature Mater., 16, 698-699. DOI: 10.1038/nmat4930
 内里清一郎, 仲宗根盛利(2013), 沖縄の水資源と飲料水, 水環境学会誌, 36, 257-260
 (一社)石膏ボード工業会編(2016), 石膏ボードハンドブック(環境編), <https://www.gypsumboard-a.or.jp/handbook/>

2. 研究開発目的

本研究では、地球環境問題の解決と地域未利用資源(浄水ペレット、廃棄貝殻(CaCO₃)、廃石膏(CaSO₄・2H₂O))の循環システムの構築を目的として、従来の高温加熱処理に替わり機械的エネルギーと低温加熱処理を組み合わせたCO₂を排出しない新たなハイブリッドエネルギー型生石灰製造プロセスを構築する(図0-2)。機械的エネルギー処理としてメカノケミカル反応(図0-3)を取り上げ、CaCO₃+2NaOH→Ca(OH)₂+Na₂CO₃やCaSO₄・2H₂O+2NaOH→Ca(OH)₂+Na₂SO₄+2H₂Oの固相反応を行う。ここでメカノケミカル反応とは、転動ボールミルを例にとると、容器の回転により金属製あるいはセラミックス製の高強度のボールを運動させ、その力学的エネルギーを粉体に加えた際に誘起される固相反応のことを言う(図0-3)。溶媒フリーで反応が行えるメリットがある。

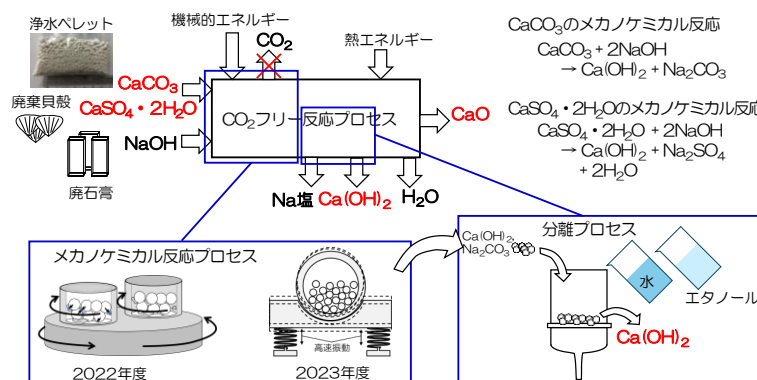


図0-2 メカノケミカル反応を用いた超脱CO₂生石灰製造プロセス

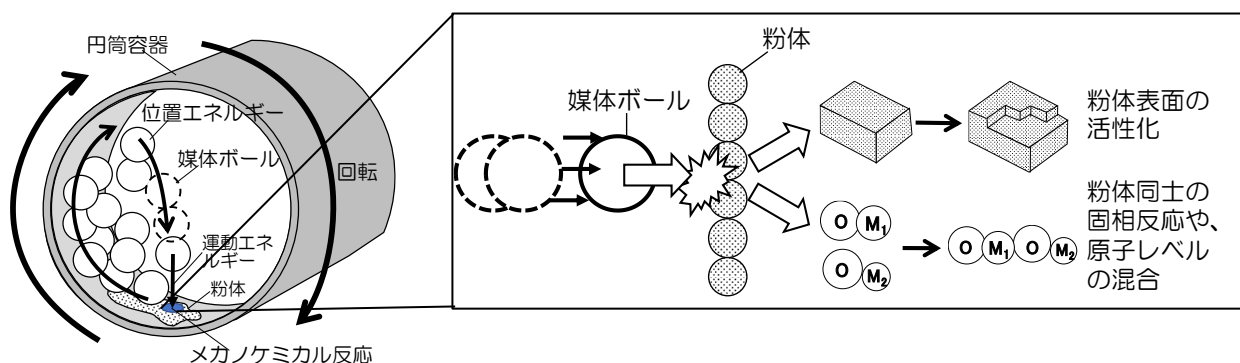


図0-3 メカノケミカル反応の原理図(転動ボールミルを例として)

3. 研究目標

全体目標	粉砕機を用いたメカノケミカル法を用いて、浄水ペレット(CaCO_3)および廃石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)からの生石灰化プロセスの社会実装化に必要な知見を獲得する。具体的には、量産化に適した振動ミルを用いて、60分以内で浄水ペレットおよび廃石膏を完全消石灰化し、 450°C 以下の低温で生石灰を獲得できる条件を決定する。
------	--

サブテーマ 1	「メカノケミカル法を用いた炭酸カルシウムの生石灰化プロセスの構築」
サブテーマ 1 実施機関	一関工業高等専門学校
サブテーマ 1 目標	ベンチスケールの振動ミル(3.4 L容量タイプ)を用いて、60分以内で浄水ペレットを完全消石灰化できる仕込み量を決定する。また、メカノケミカル反応で得られた粉体($\text{Ca}(\text{OH})_2$ と Na_2CO_3 の混合粉)の最適洗浄条件を決定する。

サブテーマ 2	「廃石膏の生石灰化に及ぼす不純物等の影響の解明と対策技術の構築」
サブテーマ 2 実施機関	富山高等専門学校
サブテーマ 2 目標	30分以内で廃石膏を完全消石灰化できる操作条件を決定するとともに、廃石膏のリサイクルの障壁となっている石膏中フッ素化合物の影響を解明し、その解決策を提示する。また、LCA的手法などを用いたハイブリッドエネルギー型生石灰製造プロセスの環境・経済性評価を行うことにより、本研究で得られた成果を石灰製造に取り入れることによる CO_2 削減効果を明らかにする。

4. 研究開発内容

本研究では、媒体ミルが供する機械的エネルギーを用いて、カルシウム系未利用資源(浄水ペレット、廃棄貝殻などの炭酸カルシウム系資源(CaCO_3))、廃石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)と NaOH とのメカノケミカル反応により消石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$)を合成し、それに続く低温加熱により生石灰を合成する、 CO_2 フリーなハイブリッドエネルギー型生石灰製造プロセスを構築する。メカノケミカル反応による炭酸カルシウムの消石灰化については、Zhangら(Zhang et al., 1997)が基礎検討を行っているが、最終的な高品位の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の獲得を目指した試みはこれまで行われていない。またHaneinら(Hanein et al., 2021)やSimoniら(Simoni et al., 2022)は、溶液系での CaCO_3 からの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 合成を行っているが、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と Na_2CO_3 の分離までは行っていない。

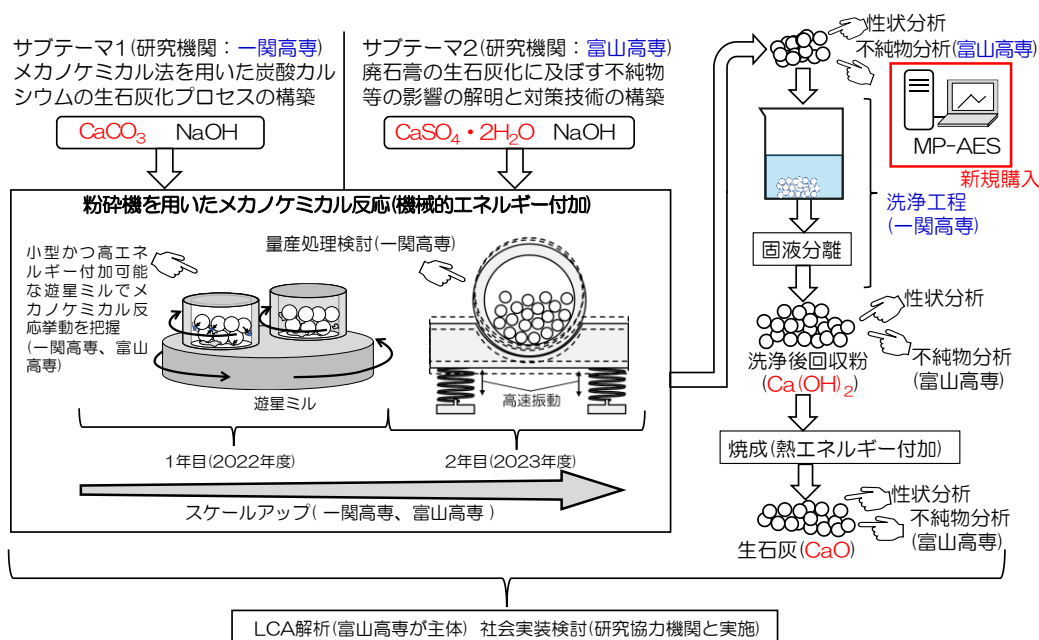


図0-4 研究体制の概略図(研究機関：一関工業高等専門学校、富山高等専門学校、研究協力機関：拓南製鐵株式会社)

研究目的を達成するために、生石灰製造の最適化と廃石膏の再資源化に関する2つのチームを設け(図0-4)、炭酸カルシウム系原料についてはサブテーマ1(メカノケミカル法を用いた炭酸カルシウムの生石灰化プロセスの構築)として一関工業高等専門学校(一関高専)が担当し、廃石膏については石膏に関して多くの知見を有する富山高等専門学校(富山高専)がサブテーマ2(廃石膏の生石灰化に及ぼす不純物等の影響の解明と対策技術の構築)を担当した。

サブテーマ1では、小型の遊星ミル(図0-5)を用いて様々なカルシウム原料からの消石灰化($\text{CaCO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$)を試み、本反応に関する基礎的知見の獲得を目指した。遊星ミルによる粉碎では、回転台座の高速回転で生じる遠心力とポットの自転で生じる媒体ボールの強力な運動エネルギーを用いる。遊星ミルで得られた知見を踏まえ、社会実装を見据えて量産処理が可能な振動ミル(図0-6)を用いた消石灰化を行った。振動ミルでは、スプリングの高速上下振動により粉碎容器を激しく振動させ、その振動を媒体の運動エネルギーに変換し、粉体を粉碎する。振動ミルはトンスケールの装置もあり、量産処理への展開が見込める。また、メカノケミカル反応で得られた Ca(OH)_2 と Na_2CO_3 の混合粉の分離法の構築も検討した。サブテーマ2では、石膏から消石灰を合成する条件の構築について、特に製造時の CO_2 発生量(カーボンフットプリント)に着目して検討を進めた。また、サブテーマ1で得られた結果も含め、本研究の成果を社会実装するためのシナリオの策定を目的に外部機関の協力を受けたライフサイクルアセスメント(LCA)解析を行って、基礎的知見の獲得を目指した。

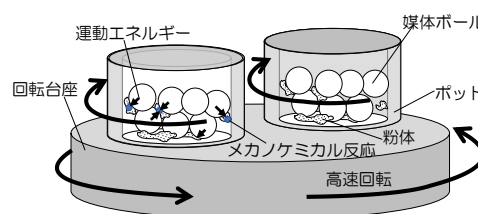


図0-5 遊星ボールミルの模式図

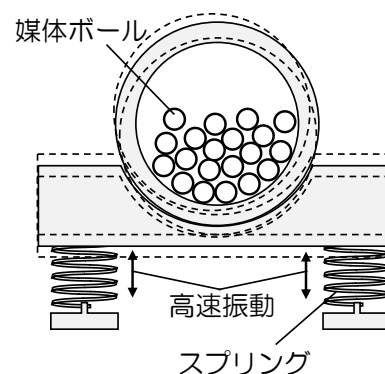


図0-6 振動ボールミルの模式図

引用文献

- Hanein, T., M. Simoni, C. L. Woo, J. L. Provis and H. Kinoshita(2021), Decarbonation of Calcium Carbonate at Atmospheric Temperatures and Pressures, with Simultaneous CO_2 Capture, through Production of Sodium Carbonate, *Energy. Environ. Sci.*, 14, 6595-6604
- Simoni, M., T. Hanein, C. L. Woo, M. Nyberg, M. Tyler, J. L. Provis and H. Kinoshita(2022), Synthesis of Ca(OH)_2 and Na_2CO_3 through Anion Exchange between CaCO_3 and NaOH : Effect of Reaction Temperature, *RSC Advances*, 12, 32070-32081
- Zhang, Q., F. Saito and M. Hanada(1997), Non-thermal Production of a Powder Containing Magnesium Hydroxide from Dolomite by Means of Mechanochemical Treatment, *無機マテリアル*, 4, 586-590

5. 研究成果

5-1. 成果の概要

全体として、炭酸カルシウムおよび硫酸カルシウムからメカノケミカル反応等により原料由来のCO₂を発生させずに消石灰を得ることができた。サブテーマ1の成果を踏まえ、サブテーマ2でLCA解析を行い、脱炭素社会と地域循環型社会を同時に実現する未来像を提示した。

サブテーマ1では、カルサイト型CaCO₃試薬、アラゴナイト型CaCO₃試薬、浄水ペレット、廃棄貝殻をCaCO₃原料として取り上げ、粉砕機(メカノケミカル反応装置)として遊星ミルと振動ミルを用いた。遊星ミルは小型で高エネルギー付加かつ短時間・少量での検討に適し、振動ミルは量産化に適したメカノケミカル反応装置である。各種CaCO₃とNaOHのメカノケミカル反応を行い、①メカノケミカル反応に及ぼす各種操作因子の影響を解明、②量産化に適した振動ミルを用いてCaCO₃からCa(OH)₂を獲得、の工学的に優れた研究成果を得た。成果の各項目の概要を以下に示す。

- ・遊星ミルを用いて基礎検討をカルサイト型CaCO₃試薬、アラゴナイト型CaCO₃試薬を用いて行った。効率的にCaCO₃ + 2NaOH → Ca(OH)₂ + Na₂CO₃の固相反応を迅速かつ安定的に進めるためには、原料にH₂Oを適量配合することが有効であることを示した(図0-7、図中の比はCaCO₃、NaOH、H₂Oの初期配合モル比)。粉体回収などのハンドリング性を考慮に入れると、CaCO₃、NaOH、H₂Oの初期配合モル比を1:2:2.5とすることが望ましいことがわかった。カルサイト型CaCO₃から得られたメカノケミカル反応生成物の熱重量分析より、我々が調製した粉末の脱水ピーク温度は450℃以下であった(図0-8)。H₂Oを初期に配合してアラゴナイト型CaCO₃試薬で反応実験を行ったところ、カルサイト型CaCO₃試薬と同様にCa(OH)₂が生成した(図0-9)。
- ・ハンマーミル処理により硬度のある球状粒の浄水ペレットを粉末化してメカノケミカル反応実験を行ったところ、ペレットの粒度によらず、メカノケミカル反応が進行し、カルサイト型CaCO₃試薬と同様の結果を得ることができた(図0-10)。
- ・廃棄貝殻のメカノケミカル反応実験の結果から、貝殻粉末とNaOHのミリング処理物を100℃で加熱養生することでCa(OH)₂が生成することを見出した。貝殻のシート構造はCaCO₃ + 2NaOH → Ca(OH)₂ + Na₂CO₃の反応機構の詳細を解明する上で適した構造であることが示された。
- ・振動ミル(ポット内容積2 L)を用いて、ミリング時間30分でCaCO₃を完全にCa(OH)₂に変換した(図0-11)。
- ・社会実装を見据え、市販の特号消石灰とメカノケミカル反応で調製したCa(OH)₂、Na₂CO₃混合粉体のSO₂ガス吸収速度を比較したところ、市販の特号消石灰を大きく上回る吸収速度を達成した。

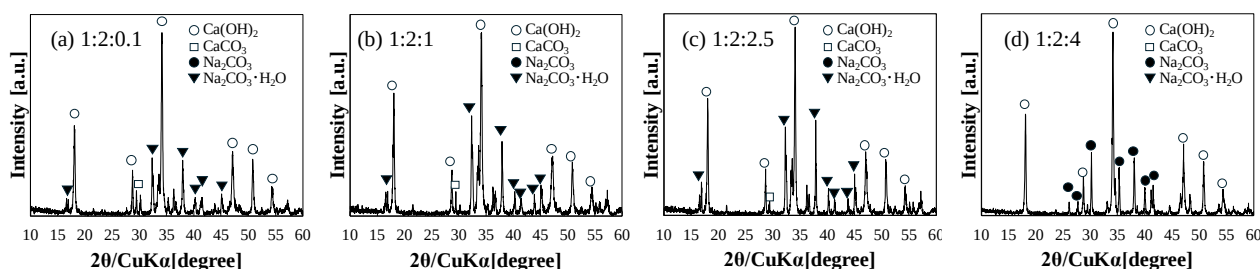


図0-7(図1-6) 種々の水配合量のメカノケミカル反応実験で得られた反応生成物のXRDパターン
(反応原料：カルサイト型CaCO₃試薬、ミリング時間15分)

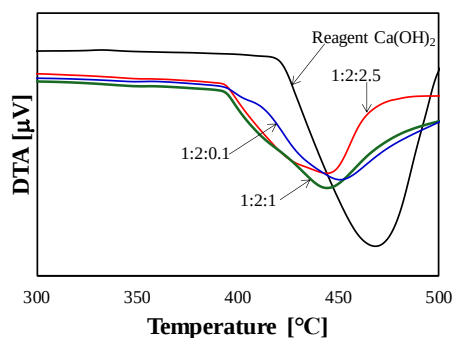


図0-8(図1-11) メカノケミカル反応で調製した粉体と試薬Ca(OH)₂のDTAの結果

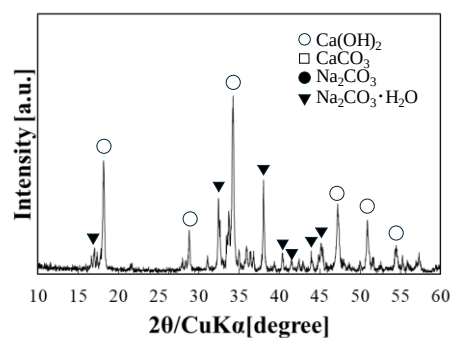


図0-9 (図1-12) アラゴナイト型CaCO₃試薬から得られた反応生成物のXRDパターン

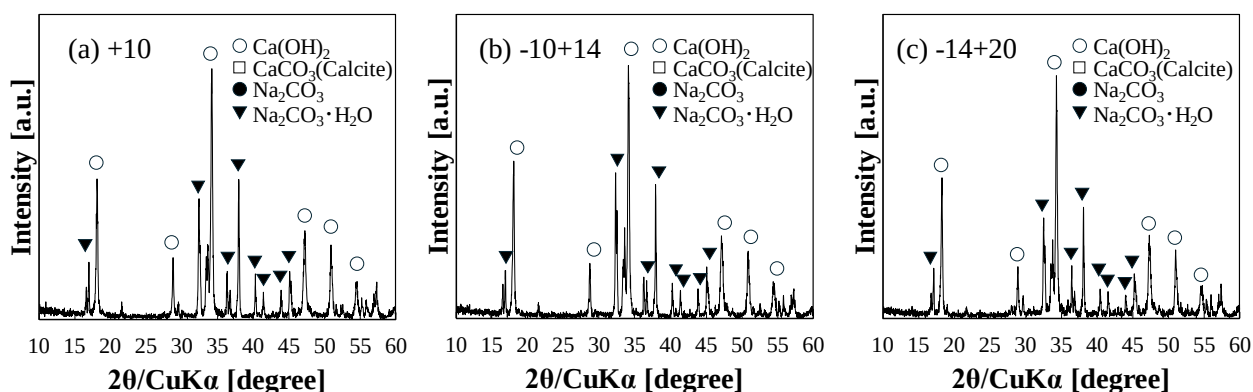


図0-10(図1-13) 浄水ペレットのハンマーミル粉碎物より得られた反応生成物のXRDパターン
(a) : +10由来、(b) : -10+14由来、(c) : -14+20由来)

サブテーマ2では、石膏から脱炭素型石灰を得るための障壁となる原料物質の一つである水酸化ナトリウムについて、排水中に含まれる低濃度アルカリですら利用できることを明らかにした(図0-12、図0-13、成果番号1)。また石膏に含まれるフッ素化合物が石膏から石灰への転化率には影響を与えないこと、得られた石灰の反応性が極めて高くなる可能性を示した(図0-14、図0-15)。一方、LCAによる評価の結果、本成果を社会実装するためには副生する炭酸塩や硫酸塩の他産業への転用に加え、水酸化ナトリウム製造プロセスの脱炭素化や水素・塩素製造時に副生する水酸化ナトリウムに原料を求めることの有用性を示した(図0-16～図0-18)。また未利用資源を持つ複数の企業連携を行う際にどこで石灰を製造すればよいかについて、LCAによる評価によって明らかにした(図0-19、図0-20)。

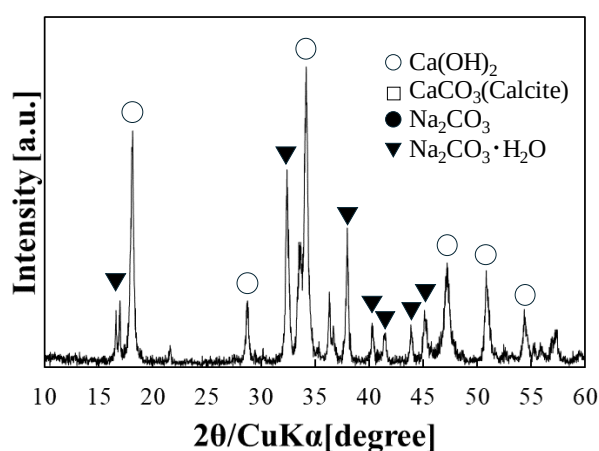


図0-11(図1-21) 自動乳鉢・振動ミル実験で得られた粉体のXRDパターン

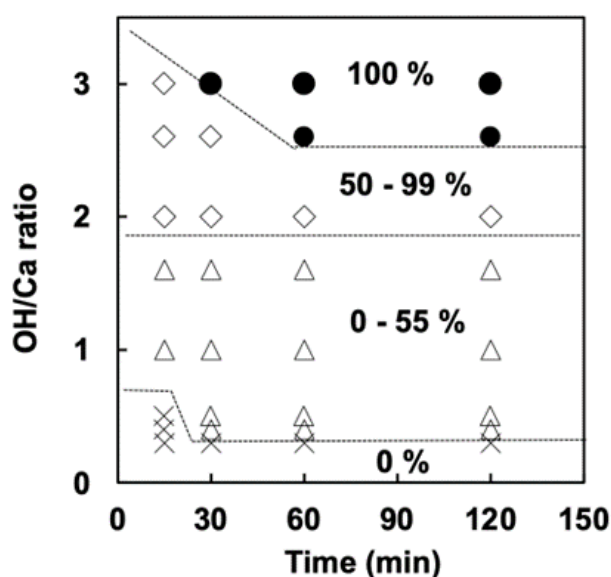


図0-12(図2-6) 石膏のアルカリ処理で得られる構成相の初期NaOH濃度と処理時間に対する依存性

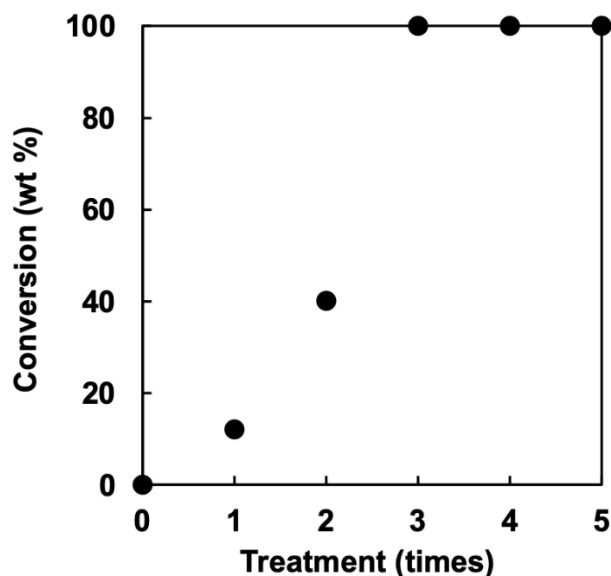


図0-13(図2-7) 低濃度アルカリ溶液中で繰り返し処理による石膏から消石灰への転化率の変化

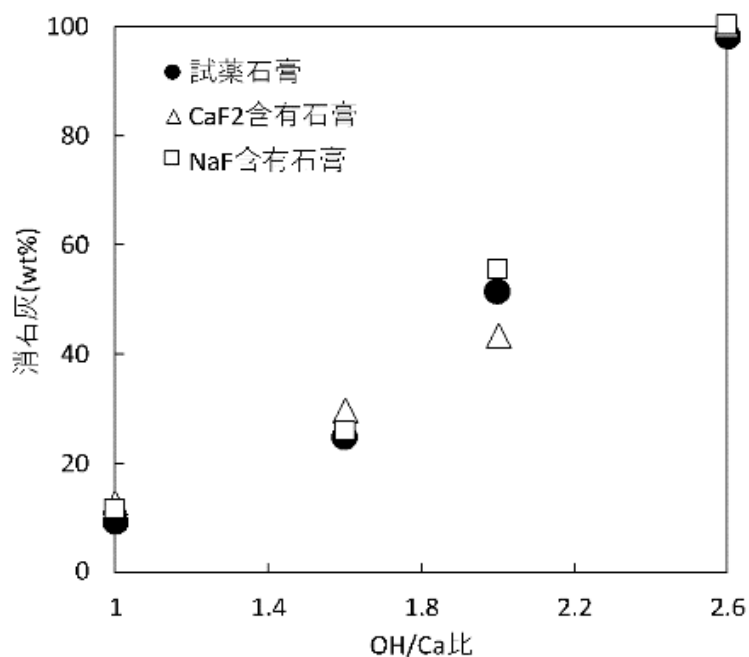


図0-14(図2-8) フッ素化合物を添加した石膏をアルカリ処理して得られた固相中の石灰含有率の変化

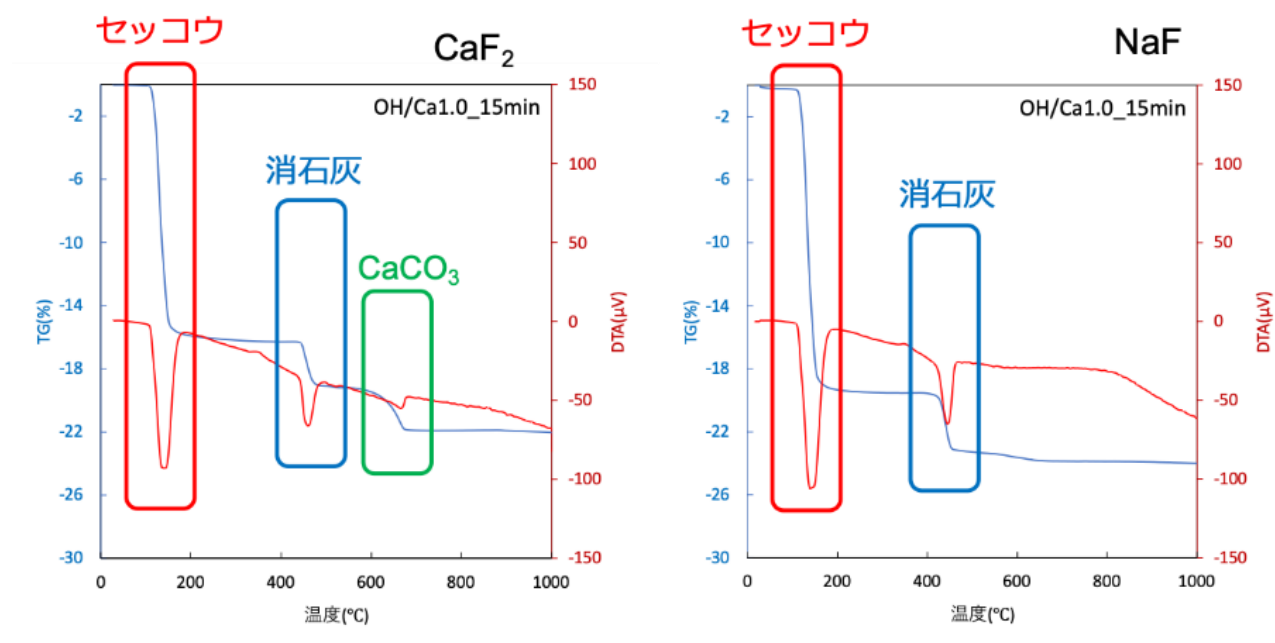


図0-15(図2-9) フッ素化合物を添加した石膏をアルカリ処理して得られた固相のTG-DTA分析結果

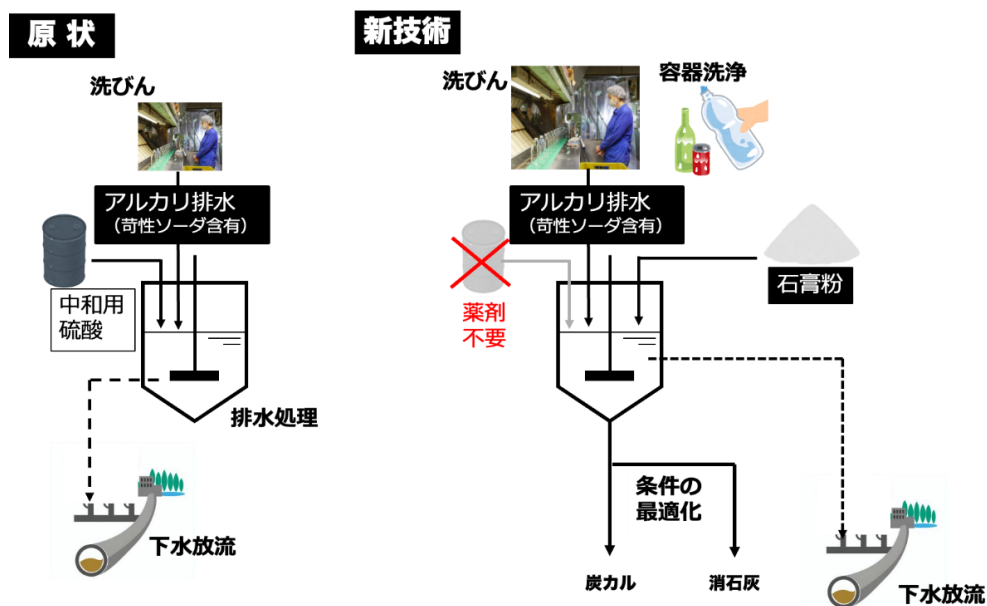


図0-16(図2-2) アルカリ排水の中和処理（図左）と石膏を用いた石灰合成プロセス

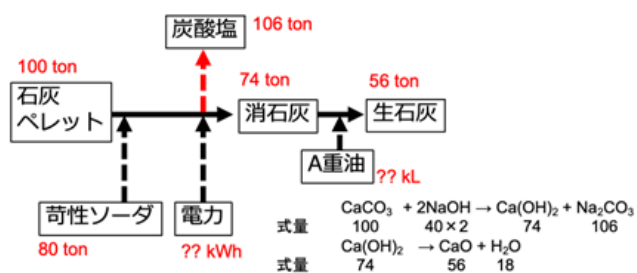


図0-17(図2-12) 未利用炭酸カルシウム資源を用いた石灰合成に関するマテリアルフロー

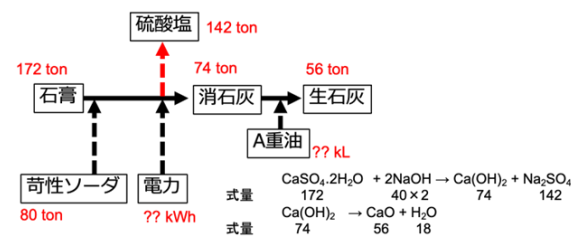


図0-18(図2-13) 未利用石膏資源を用いた石灰合成に関するマテリアルフロー

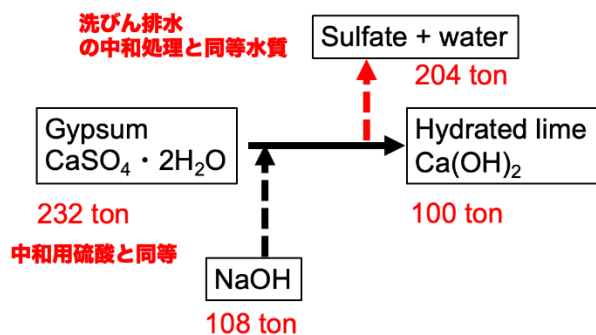


図0-19(図2-14) 未利用石膏資源と排水中低濃度アルカリを用いた石灰合成に関するマテリアルフロー

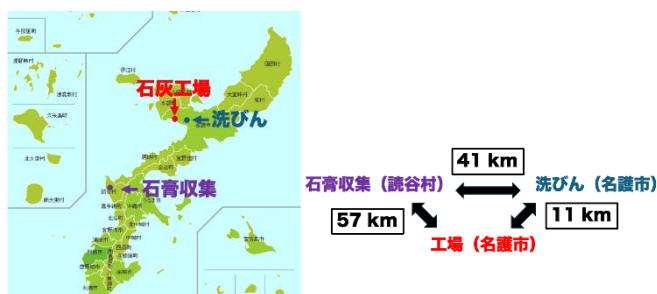


図0-20(図2-15) 石膏を原料とした石灰製造に関連する事業所の位置関係

5-2. 研究目標の達成状況

＜全体の達成状況＞・・・・・・・・・・・・・・ 3. 目標どおりの成果をあげた

「超脱CO2を実現するハイブリッドエネルギー型生石灰製造プロセスの開発」

全体目標	全体の達成状況
粉砕機を用いたメカノケミカル法を用いて、浄水ペレット(CaCO_3)および廃石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)からの生石灰化プロセスの社会実装化に必要な知見を獲得する。具体的には、量産化に適した振動ミルを用いて、60分以内で浄水ペレットおよび廃石膏を完全消石灰化し、450℃以下の低温で生石灰を獲得できる条件を決定する。	設定目標（ CaCO_3 の完全消石灰化60分、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の脱水温度450℃以下）を超える数値を達成した。また、企業と連携しての特許取得や論文をスタートさせた。

＜【サブテーマ1】達成状況＞・・・・・・・・・・・・・・ 3. 目標どおりの成果をあげた

「メカノケミカル法を用いた炭酸カルシウムの生石灰化プロセスの構築」

サブテーマ1目標	サブテーマ1の達成状況
ベンチスケールの振動ミル(3.4 L容量タイプ)を用いて、60分以内で浄水ペレットを完全消石灰化できる仕込み量を決定する。また、メカノケミカル反応で得られた粉体($\text{Ca}(\text{OH})_2$ と Na_2CO_3 の混合粉)の最適洗浄条件を決定する。	振動ミルを用いてCaCO_3の完全消石灰化60分以内を達成し、粉体($\text{Ca}(\text{OH})_2$とNa_2CO_3の混合粉)の最適洗浄条件を決定した。実施内容を以下に示す。 - 原料に添加する水の配合量を調節することで原料CaCO_3を完全に消石灰に変換し、高い再現性も得ることができた(図1-6、図1-9、成果番号13)。 - メカノケミカル法で調製した$\text{Ca}(\text{OH})_2$粉体(Na_2CO_3も含む)を熱重量分析を行ったところ、$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$が起こる脱水温度は450℃以下であった(図1-11)。 - メカノケミカル反応後に生成する$\text{Ca}(\text{OH})_2$とNa_2CO_3の分離方法を確立した。 - 浄水ペレットの反応性と粉末のハンドリング性に関する知見を獲得した(図1-13、成果番号：9)。 <u>内容積2Lの振動ミルを用いた実験を行い、振動ミル処理30分でCaCO_3を完全に消石灰化することができた。</u> - 研究協力機関(拓南製鐵株式会社)と連携して、消石灰の用途について、社会実装先の候補を検討した。またサブテーマ2と連携して、ゴミ焼却場でのガス吸収剤としての応用を想定して、SO_2ガスの吸収実験を行ったところ、特号消石灰より著しく高いガス吸収速度が得られる傾向が示された(表1-1)。

＜【サブテーマ2】達成状況＞・・・・・・・・・・・・・・ 3. 目標どおりの成果をあげた

「廃石膏の生石灰化に及ぼす不純物等の影響の解明と対策技術の構築」

サブテーマ2目標	サブテーマ2の達成状況
30分以内で廃石膏を完全消石灰化できる操作条件を決定するとともに、廃石膏のリサイクルの障壁となっている石膏中フッ素化合物の影響を解明し、その解決策を提示する。また、LCA的手法など	石膏を30分で完全消石灰化することができた。LCA的手法により経済性評価を行い、理想とする産業連携像を提示した。実施内容を以下に示す。

を用いたハイブリッドエネルギー型生石灰製造プロセスの環境・経済性評価を行うことにより、本研究で得られた成果を石灰製造に取り入れることによるCO₂削減効果を明らかにする。	・計画どおり、量産化に適した振動ミルを用いて60分以内で炭酸カルシウム原料を完全消石灰化し、450℃以下の低温で生石灰を獲得できるプロセスを構築した(サブテーマ1の再掲) ・本研究で得られた成果を用いて、消石灰製造時のCO₂発生量を評価し、水酸化ナトリウムのカーボンフットプリントの解決および生成物の有効利用が社会実装の課題となることを示した。(図2-12、図2-13) ・経済性評価の結果、水酸化ナトリウムの調達コストを解決するためには、得られる石灰製品のみならず副産物の利活用が必要となることを示した。(図2-14) ・石膏と水酸化ナトリウムを用いた消石灰合成について、排水中に含まれる1%の低濃度水酸化ナトリウムを用いて石膏を完全に消石灰化できる条件を明らかにし、石膏中不純物としてとくに問題となるフッ素化合物について、消石灰の生成に及ぼす影響を明らかにし、国際論文にて成果を発表した。(図2-6、図2-7、成果番号：2、3、4、5、6) ・沖縄本島をフィールドとしたLCA評価により、廃アルカリが発生する現場において消石灰を製造する産業連携が最も効果が大きいことが示された。(図2-15)
--	---

5-3. 研究成果の学術的意義と環境政策等への貢献

＜得られた研究成果の学術的意義＞

サブテーマ1は、炭酸カルシウム系廃棄物の消石灰化を重点的に実施し、その研究成果の学術的意義を革新性、独創性、先導性、発展性の観点から以下に示す。

革新性：未利用資源の有効利用とCO₂排出抑制とともに地域循環型社会の創成を同時に達成できるところに強い革新性がある。本技術のメイン対象とするのはカルシウム系廃棄物(未利用カルシウム資源)である。廃棄貝殻は都市部から離れた沿岸部や離島の漁港など、また浄水ペレットも沖縄本島北中部や宮古島などの地理的・地形的に都市部から離れた地域に偏在している。また、廃石膏は都市部を中心として偏在している。このような偏在型廃棄物を未利用資源として捉え、本研究成果を社会実装できれば、効果的に循環型社会を構築できる。

独創性：非加熱のメカノケミカル反応で原料由来のCO₂の発生を抑制し、かつCa(OH)₂を得るまでの全体のプロセスが独創的である。

先導性：浄水ペレットの高付加価値化に着眼したところに高い先導性がある。後述するが、世界的には硬水の地域が多く、浄水ペレットの処理技術を確立することは我が国の環境技術の国際的地位向上に繋がると考える。

発展性：欧州、北米、南米は硬水の地域が多く、浄水ペレットをターゲットとすると、本研究での成果はグローバルな展開も期待される。2030年度の水市場は110兆円と言われており、その中での浄水関係の市場拡大も期待され、本研究成果にはビジネス的な潜在性がある。

サブテーマ2は、炭酸カルシウム系廃棄物の消石灰化を重点的に実施し、その研究成果の学術的意義を革新性、独創性、先導性、発展性の観点から以下に示す。

革新性：石膏を用いることにより、これまで利活用できなかった低濃度アルカリから脱炭素石灰を得ることができるプロセスを提示できた。

独創性：LCAによる評価のみならず経済性の観点から研究成果を社会実装する際の課題を浮き彫りにし、その対策を提示した。

先導性：脱炭素化が困難な業種とされている石灰製造に関して、未利用資源の利活用によりその課題を解決できる方向性を示すことができた。

発展性：これまでの産業廃棄物処理を脱炭素都市鉱山からの資源回収の観点で読み替えることにより、新たなエシカルプロセスの構築への端緒をつけることができた。

引用文献

Zhang, Q, F. Saito and M. Hanada(1997), Non-thermal Production of a Powder Containing Magnesium Hydroxide from Dolomite by Means of Mechanochemical Treatment, 無機マテリアル, 4, 586-590

＜行政等に既に貢献した成果＞
特に記載すべき事項はない。

＜行政等に貢献することが見込まれる成果＞

本研究において、我々は CaCO_3 原料から原料由来の CO_2 を排出させずに消石灰を合成するプロセスを開発した。この成果のアウトカムは【重点課題⑦】「気候変動の緩和策に係る研究・技術開発」と【重点課題⑪】「ライフサイクル全体での徹底的な資源循環に関する研究・技術開発」に貢献する。前述したとおり、廃棄貝殻や浄水ペレットリアクターで用いられたペレット粒子、廃石膏などカルシウム系の廃棄物は地域や都市に分散して存在する。我々の開発したメカノケミカル反応を用いるプロセスの処理量は比較的小規模であり、石灰鉱山での処理への応用は現時点で難しい。しかし、施設内の空間を比較的に広く占有するようなカルシウム廃棄物を貯蔵せざるを得ない工場等施設は現に存在しており、このようなケースに適している。

また、上記の炭酸カルシウム系未利用資源を既存の生石灰製造炉に投入することで CaO を得ることができるが、原料 CO_2 の発生以外に不純物の炉内への蓄積も懸念され、既存炉は未利用炭酸カルシウム資源には適していない。これに対して我々の開発したプロセスでは、不純物の装置内への蓄積や $\text{Ca}(\text{OH})_2$ への不純物の混入も抑えられ高品位な消石灰、生石灰を提供できる。 CaCO_3 のみならず $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を原料とした場合でも同様である。これは地域における循環型社会の形成へも貢献でき、行政ニーズ3-6「アスファルトやコンクリート等の建設資材やガラス・アルミ等のプラスチック以外の素材の水平リサイクル実現に向けたリサイクルの質向上に関する研究開発」に貢献できる。

以下に示すその他の効果も含めて、図0-21に行政等への貢献を模式的に示す。

- ・地域の廃棄物を有用物質に変換しつつ、それに付随した CaCO_3 原料由来の CO_2 発生の低減により地球温暖化ガスである CO_2 の排出抑制
- ・製造履歴がクリーンなエシカル製品は大きな付加価値をもつ
- ・副生した Na_2CO_3 は浄水施設での硬水軟水化工程での利用や工業的用途への利用も可能である
- ・ゴミ焼却場での酸性ガス吸収剤としての利用

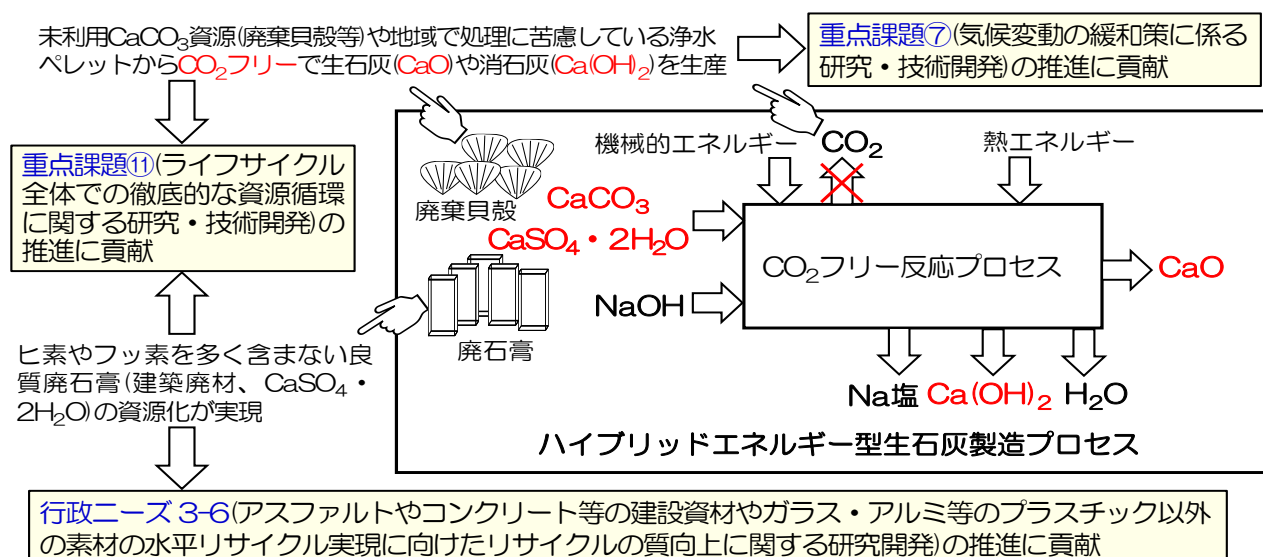


図0-21 研究成果の行政等政策への貢献

6. 研究成果の発表状況の概要

6-1. 成果の件数

成果の種別	件数
査読付き論文：	1
査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）：	0
その他誌上発表（査読なし）：	0
口頭発表（国際学会等・査読付き）：	5
口頭発表（学会等・査読なし）：	12
知的財産権：	0
「国民との科学・技術対話」の実施：	6
マスコミ等への公表・報道等：	0
研究成果による受賞：	1
その他の成果発表：	0

6-2. 主な査読付き論文等の主要な成果

成果番号	主要な成果（10件まで）
1	袋布昌幹，” 廃セッコウボードリサイクルにおけるセッコウ中不純物の課題とその対策 “， <i>J. Soc. Inorg. Mater., Japan</i> , 30, 53-57 (2023) （総説）

7. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

<国際共同研究等の概要>

<相手機関・国・地域名>

機関名	国・地域名（本部所在地等）

8. 研究者略歴

<研究代表者略歴>

代表者氏名	略歴（学歴、学位、経歴、現職、研究テーマ等）
福村 卓也	東北大学大学院工学研究科博士課程後期修了 博士（工学） 現在、一関工業高等専門学校未来創造工学科化学・バイオ系教授 専門は反応工学、研究テーマは未利用資源の有効利用

<研究分担者（サブテーマリーダー）略歴>

分担者氏名	略歴（学歴、学位、現職、研究テーマ等）	参画期間
袋布 昌幹	京都大学大学院理学研究科修士課程修了 博士（工学） 現在、富山高等専門学校物質化学工学科教授 主に石膏の有効利用法を研究	

Ⅱ． 成果の詳細

Ⅱ－１ サブテーマ１「メカノケミカル法を用いた炭酸カルシウムの生石灰化プロセスの構築」

〔サブテーマ１要旨〕

サブテーマ１では、まず小型の遊星ミルを用いて CaCO_3 と NaOH から効率的に Ca(OH)_2 を得る条件を探索した。また、 Ca(OH)_2 と Na_2CO_3 の等モル混合粉から Ca(OH)_2 を得るための分離方法を確立した。反応実験と分離実験の結果を踏まえ、量産化に適した振動ミルを用いた反応実験を行った。原料である CaCO_3 、 NaOH 、 H_2O を自動乳鉢で混合して乾燥したのち、振動ミルで反応実験を行ったところ、 CaCO_3 を完全に消石灰化し、かつハンドリング性の高い Ca(OH)_2 粉体を得ることができた。技術開発と並行して、サブテーマ２担当の富山高等専門学校および研究協力機関である拓南製鐵株式会社と連携して社会実装に向けた検討も行った。

１． サブテーマ１研究開発目的

サブテーマ１では浄水場の軟水化で生成したペレット(浄水ペレット)や廃棄貝殻などの CaCO_3 系原料や石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)から、原料由来の CO_2 を発生させずに消石灰を得るプロセスの構築を目的とする。また、研究協力機関と連携して、本テーマのアウトプットの社会実装の検討も試みる。

２． サブテーマ１研究目標

サブテーマ１	「メカノケミカル法を用いた炭酸カルシウムの生石灰化プロセスの構築」
サブテーマ１実施機関	一関工業高等専門学校
サブテーマ１目標	ベンチスケールの振動ミル(3.4 L容量タイプ)を用いて、60分以内に浄水ペレットを完全消石灰化できる仕込み量を決定する。また、メカノケミカル反応で得られた粉体(Ca(OH)_2 と Na_2CO_3 の混合粉)の最適洗浄条件を決定する。

３． サブテーマ１研究開発内容

研究目的を達成するために、研究計画に基づき①遊星ミルを用いた消石灰化の基礎検討および Ca(OH)_2 と Na_2CO_3 の分離操作の検討、②振動ミルを用いたメカノケミカル反応実験、③社会実装への展開の検討を行い、研究目標の達成を目指した。

３．１ 遊星ミルを用いた基礎検討

炭酸カルシウム原料として、カルサイト型 CaCO_3 試薬(富士フィルム和光純薬製)、アラゴナイト型 CaCO_3 試薬(企業から提供を受けたもの)、浄水ペレット(沖縄県の浄水場から排出されたもの)、廃棄貝殻(牡蠣殻、ホタテ貝殻、ホッキ貝殻)を取り上げた。また、試薬の二水石膏(富士フィルム和光純薬製)も原料とした。浄水ペレットは様々な粒度のものが含まれていたため、ふるい(10, 14, 20 メッシュ)を用いて、サイズごとの粒子に分けた(図1-1)。その後、図1-2に示すハンマーミル(東京アトマイザー製、TASM-1 型)で 2 分間乾式処理して各サイズ粒子由来の粗粉砕物を得た。この粗粉砕物の比表面積はいずれも $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 付近であった。この粗粉砕物とペレット状の NaOH (富士フィルム和光純薬製) を反応原料として用いた。各 CaCO_3 系原料と NaOH を化学量論比かつ計4 gとなるように秤量し、ジルコニア製ポット(内容積45 cm^3)に移した。この際、原料混合物に水を添加した場合としない場合も検討した。水を添加した実験では、 CaCO_3 と NaOH の合計量を4 gに固定して、 CaCO_3 、 NaOH 、 H_2O の初期配合モル比を1:2:0.1、1:2:1、1:2:2.5、1:2:4とした。そして、エネルギー媒体となるYTZボール(ボール径 15 mm、7 個/ポット)を投入し

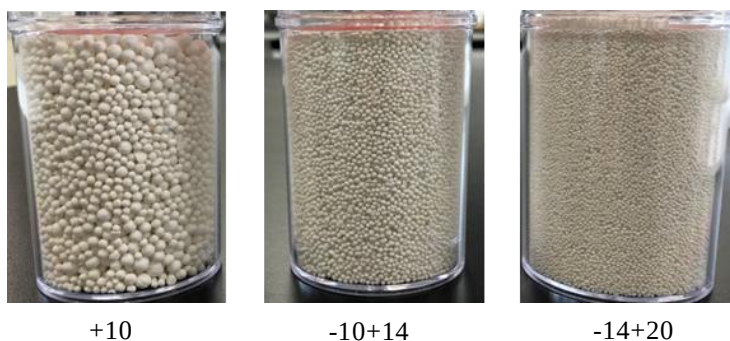


図1-1 粒度ごとに分けた浄水ペレット粒子

て、蓋をした後遊星ミル(Fritsch 製、P-7 型)の回転台座に設置した。空気雰囲気下で所定時間、ミリング処理(公転回転数 590 rpm)を行った。得られた粉碎産物の結晶構造を(株)リガク製の粉末X線回折装置 RINT Ultima III (管電流40 mA、管電圧40 kV)を用いて評価した。比表面積測定では、流動式比表面積自動測定装置((株)島津製造所製 FlowSorb III)を用い、 N_2/He ガス(N_2 含有率 30.1%)を用いた BET1 点法を採用した。また粉体の熱分析には、差動型示差熱天秤((株)リガク製、Thermo plus EVO II)を、表面の観察には、SEM((株)日立ハイテクノロジーズ製、SU350)を用いた。



ハンマーが粒子に衝撃力を加えて粉碎

図1-2 浄水ペレットの粗粉碎に用いたハンマーミル

3. 2 振動ミルを用いたメカノケミカル反応実験

振動ミルとして、ユーラステクノ(株)製の Vibro Mill(YAMP-6SND)を用いた(図1-3)。容器としてアルミナ製の容器(内容積2 L)を用いた。原料として、富士フィルム和光純薬製のカルサイト型 $CaCO_3$ 試薬とNaOHを用いた。 $CaCO_3$ 、NaOH、 H_2O の初期配合モル比を1:2:2.5とした反応原料125 gをアルミナ製のポットに入れた後、ボール径15 mmのYTZボールを高体積で内容積に対して80 vol%となる量(約5.7 kg)を充填した。なお、このポットを計2つ用意し、振動ミルの振動台に設置した。振動数を24.2 Hzとし20分反応を行わせた。なお、ボール充填量や原料投入量は、アドバイザーに紹介して頂いた大型振動ミルを所有する機関から情報を得て決定した。実験後の粉体を回収し、キャラクタリゼーションを行った。



アルミナポットにYTZボールを充填した様子

図1-3 振動ミル装置の外観と容器の写真

また、自動乳鉢(日陶科学(株)製、AMM-140D、メノー製乳鉢(外形140 mm))で混合前処理した後に振動ミル処理した実験も行った。この実験では、NaOHとして日興製薬販売(株)製のフレーク状試薬を用いた。自動乳鉢処理では、まずNaOH 10.68 g、 H_2O 4.6 gを乳鉢に入れ、その後乳棒で自動乳鉢に設置して10分混合した。その後得られたスラリーに $CaCO_3$ を12.7 g加えて15分混合した。この操作を繰り返して、振動ミル実験で必要な量の粉体を調製した。得られた粉体を乾燥機を用いて100℃で5時間乾燥させた。この過程を経て得られた試料60 gを前述のアルミナポットにボール径15 mmのYTZボール(高体積80 vol%)とともに充填して、メカノケミカル反応を30分を行った。得られた粉体のキャラクタリゼーションを前述の機器を用いて行った。

3. 3 社会実装への展開の検討

メカノケミカル反応で調製した $Ca(OH)_2$ の工業利用を検討した。浄水ペレットが発生する沖縄県内での脱 CO_2 と地域循環型社会の創成を構想した。沖縄県内の企業等を訪問し、 $Ca(OH)_2$ の活用状況について調査した。また、社会実装化において比較的ハードルが低いと考えるゴミ焼却場での吸収剤としての活用を想定して、サブテーマ2と連携して調製した粉体の SO_2 ガス吸収特性を調査した。比較対象として、産業 $Ca(OH)_2$ として一般的な特号消石灰のガス吸収挙動との比較を行った。

4. サブテーマ1 結果及び考察

4. 1 遊星ミルを用いた基礎検討

4. 1. 1 試薬 $CaCO_3$ を用いた反応条件とハンドリング性の検討

図1-4にカルサイト型 $CaCO_3$ 試薬、アラゴナイト型 $CaCO_3$ 試薬、 $Ca(OH)_2$ 試薬、 Na_2CO_3 試薬のXRDパターンを、図1-5にそれぞれのSEM像を示す。原料となるカルサイト型とアラゴナイト型の $CaCO_3$ は、XRDパターンと表面構造は一目でそれぞれ特徴が異なることがわかる。また、 $Ca(OH)_2$ は六角板状、 Na_2CO_3 は板状の粒子構造であった。図1-6にカルサイト型 $CaCO_3$ 試薬とNaOHのモル比を1:2、両化合物の総量を4 gで固定し、種々の初期 H_2O 量のメカノケミカル反応実験で得られた粉体のXRDパターンを示す。図中の数値比は $CaCO_3$ 、NaOH、 H_2O の初期配合モル比である。原料に H_2O を添加したのは、 H_2O を入れない場合には、実験の再現性が得られなかったためである。初期水分配合量によらず、反応原料の $CaCO_3$ のピークは著しく低下し、 $Ca(OH)_2$ のピークが支配的となったことから $CaCO_3 + 2NaOH \rightarrow Ca(OH)_2 + Na_2CO_3$

の反応が進行したことが確認できた。水溶液系で CaCO_3 の消石灰化を試みたHaneinら(Hanein et al., 2021)の報告でも H_2O を適切な量添加することで反応が著しく効率が高くなることが報告されており、本結果も同様の結果となった。 H_2O が反応効率の向上に効果があった理由として以下が挙げられる。 NaOH が H_2O と溶解反応し、 Na^+ と OH^- の解離状態となる。カルサイト型 CaCO_3 は劈開性があり、媒体ボールによるエネルギー付加により CaCO_3 粉体に劈開面が生じる。この劈開面はエネルギー的に低いため容易に生じる。この新生面上で Na^+ と Ca^{2+} のイオン交換反応が迅速に生じ反応効率が高くなったと考える。このメカニズムについてはより詳細に検討を行う予定である。今回の条件よりもさらに H_2O を添加させると、生成した Ca(OH)_2 と Na_2CO_3 が迅速に反応する、すなわちメカノケミカル反応の逆反応が優勢となり、反応効率が悪化すると推測する。 H_2O の添加量には適切な値が存在すると考える。

図1-7にメカノケミカル反応実験後の反応生成物の写真を示す。 H_2O 量が少ない、あるいは多いと容器内はべた付いた状態となり、ボールにも反応生成物がスラリー状に付着していた。一方、1:2:2.5では反応生成物はボールにほとんど付着せずに比較的柔らかくまとまった状態で回収でき、ハンドリング性もよかった。凝集性は生成した Na_2CO_3 の水和物の影響によると考える。図1-8に各反応生成物のSEM像を示す。板状の結晶は図1-5のSEM像から Na_2CO_3 と考える。 Ca(OH)_2 は図1-5のような六角板状ではなく不定形

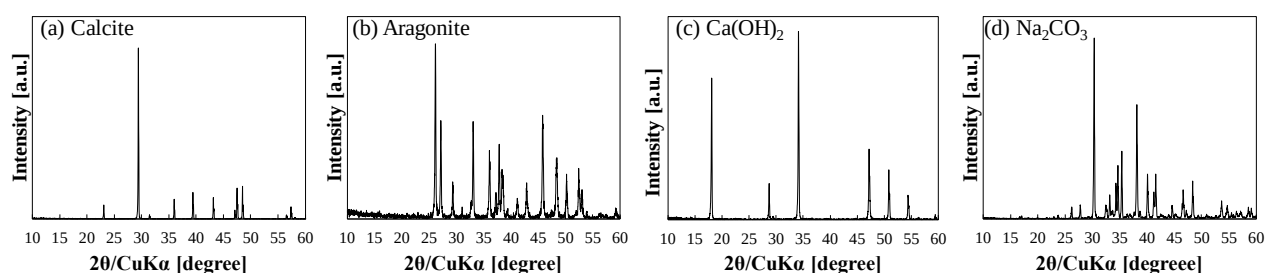


図1-4 カルサイト型 CaCO_3 試薬、アラゴナイト型 CaCO_3 試薬、 Ca(OH)_2 試薬、 Na_2CO_3 試薬のXRDパターン

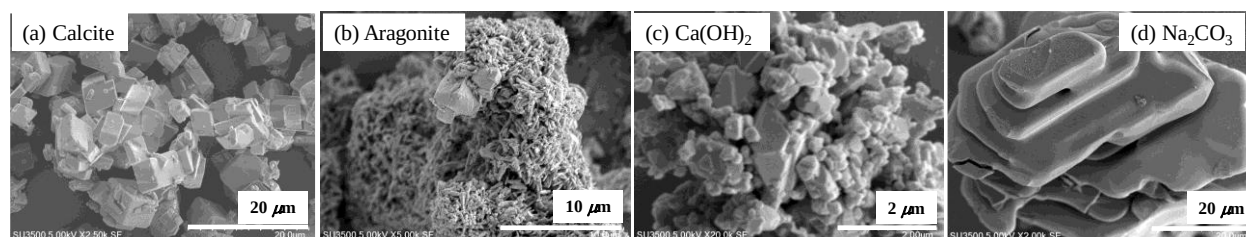


図1-5 カルサイト型 CaCO_3 試薬、アラゴナイト型 CaCO_3 試薬、 Ca(OH)_2 試薬、 Na_2CO_3 試薬のSEM像

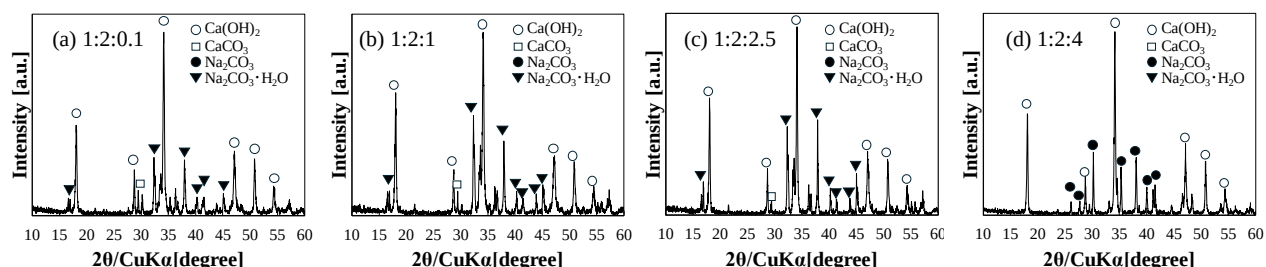


図1-6(図0-7) 種々の水配合量のメカノケミカル反応実験で得られた反応生成物のXRDパターン
(反応原料：カルサイト型 CaCO_3 試薬、ミリング時間15分)

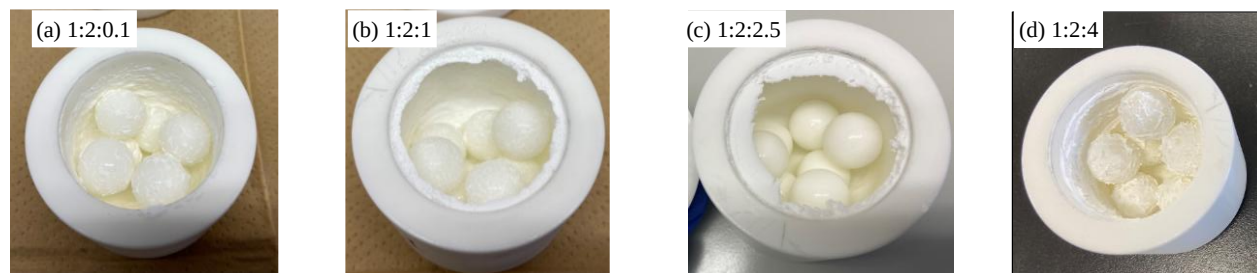


図1-7 図1-6の粉体の回収時の写真

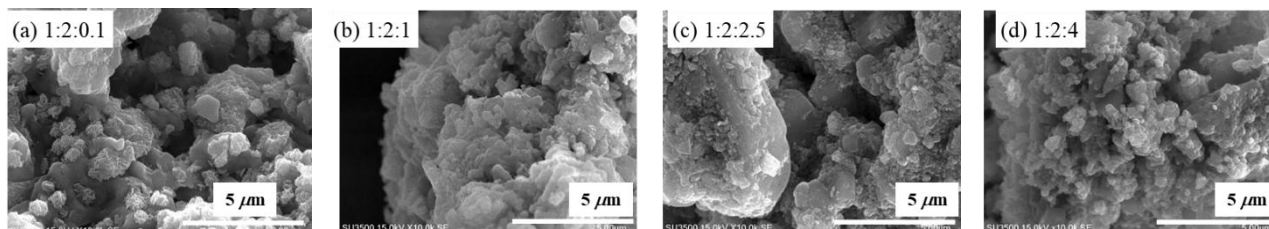
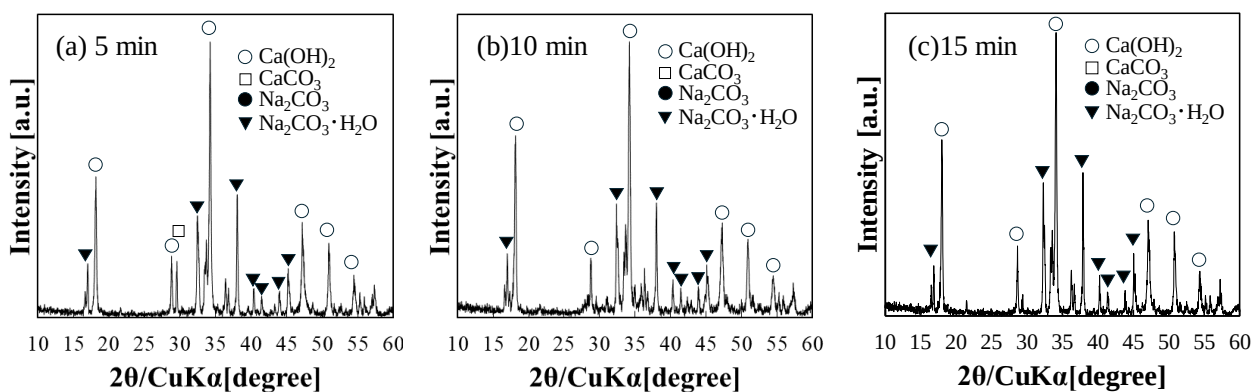
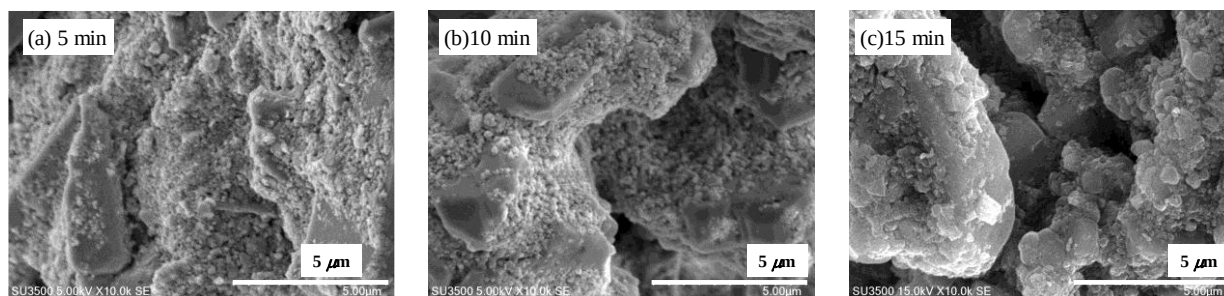


図1-8 種々の水配合量のメカノケミカル反応実験で得られた粉体のSEM像

の微粒子として Na_2CO_3 の表面上に分散して存在していると考える。

図1-9に CaCO_3 、 NaOH 、 H_2O の初期モル比を1:2:2.5とし、ミリング時間を5、10、15分として得られた反応生成物のXRDパターンを示す。5分の条件でも原料由来のカルサイトのピークは低く、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークが優勢であった。このことから、炭酸カルシウムの消石灰化は比較的進行しやすい反応に分類される。これらの反応生成物の比表面積を測定したところ、5分で $2.31 \text{ m}^2/\text{g}$ 、10分で $2.73 \text{ m}^2/\text{g}$ 、15分で $8.52 \text{ m}^2/\text{g}$ と、ミリング時間が長いほど比表面積も高い値となった。図1-10のSEM像を見ると、ミリング5分では板状の Na_2CO_3 が凝集し、その表面上に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 存在しているのに対して、10分と15分では粒子同士が分かれたように存在している。メカノケミカル反応は5分程度で終了するが、その後のミリング時間では媒体ボールのエネルギーが粒子の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の微粒子化に用いられると考える。

図1-11に図1-6の調製サンプル(1:2:0.1、1:2:1、1:2:2.5)の熱分析結果を試薬 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結果とともに示す。

図1-9 種々のミリング時間で得られた反応生成物のXRDパターン
(CaCO_3 、 NaOH 、 H_2O の初期配合モル比：1:2:2.5)図1-10 種々のミリング時間で得られた反応生成物のSEM像
(CaCO_3 、 NaOH 、 H_2O の初期配合モル比：1:2:2.5)

試薬 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の脱水ピークは 470°C 付近であった。メカノケミカル法で生成した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の脱水吸熱ピークを見ると、1:2:0.1では 450°C よりもわずかに高い温度になったが、水配合量の多い1:2:1と1:2:2.5の脱水ピークはいずれも 444°C となり、試薬 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ よりも 20°C 以上低下した。第2族金属の炭酸塩のメカノケミカル消石灰化を試みたZhangら (Zhang et al., 1997)の熱分析結果でもミリングによる消石灰化合物の脱水温度の低温度化が報告されており、本研究も同様の結果となった。このように、メカノケミカル法で調製した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は試薬 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ よりも微粒子化されることや機械的エネルギー付加による結晶格子の歪みに起因すると考える。このことから、消石灰から CaO を得る際には、我々の調製した粉体は試薬 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ よりも熱エネルギー付加量を低減化できると考える。

メカノケミカル反応挙動に及ぼす原料 CaCO_3 の多形の影響を把握するために、アラゴナイト型 CaCO_3 試薬を原料として得られた反応生成物のXRDパターンを図1-12に示す。ミリング処理時間は15分とした。カルサイト型 CaCO_3 試薬と同様に、アラゴナイト特有のピークは低下し、目的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークが優勢であった。アラゴナイト試薬については短いミリング時間の検討は行っていないが、 CaCO_3 、 NaOH 、 H_2O 初期配合モル比1:2:2.5の条件では CaCO_3 の結晶性の違いによる反応速度の差異は観測されなかった。

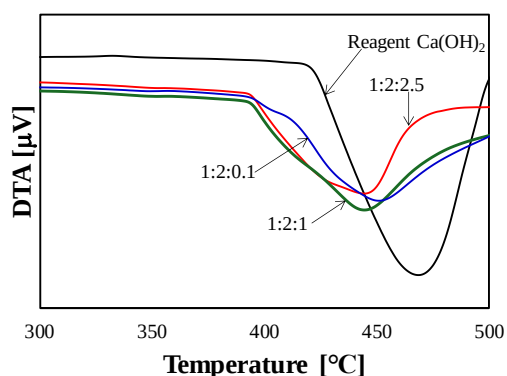


図1-11(図0-8) メカノケミカル反応で調製した粉体と試薬 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のDTAの結果

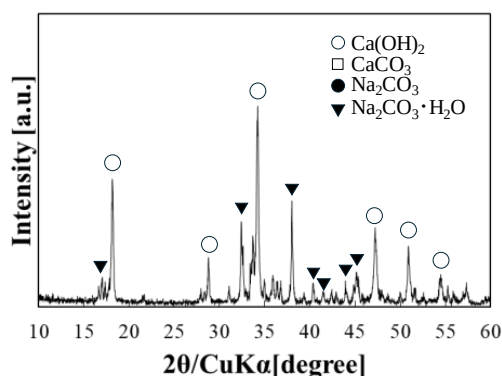


図1-12(図0-9) アラゴナイト型 CaCO_3 試薬から得られた反応生成物のXRDパターン

引用文献

Zhang, Q., F. Saito and M. Hanada(1997), Non-thermal Production of a Powder Containing Magnesium Hydroxide from Dolomite by Means of Mechanochemical Treatment, 無機マテリアル, 4, 586-590

4. 1. 2 浄水ペレットを用いたメカノケミカル反応実験の結果

試薬 CaCO_3 での検討結果を踏まえ、浄水ペレット由来 CaCO_3 のメカノケミカル反応実験を行った。 CaCO_3 、 NaOH 、 H_2O の初期配合モル比を1:2:2.5とし、遊星ミルを用いて15分ミリング処理して得られた反応生成物のXRDパターンを図1-13に示す。なお、ここでは示さないが、浄水ペレットの成分がほぼカルサイト型 CaCO_3 であることを蛍光X線分析とXRDにより確認している。粒度が異なるペレット由来の粉体でも反応生成物のカルサイトのピークは低下し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークが優勢となった。ハンマーミル粉碎による前処理を経るものの、提案するメカノケミカル反応により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を得ることができた。

浄水ペレットは、比較的硬度の高い球状粒であるため、これをそのまま遊星ミルに充填すると、浄水ペレット粒が媒体ボール間に逃げ、エネルギーの付加効率は低くなる。ハンマーミルは浄水ペレット粒を固定したところにハンマーの衝撃を加える粉碎原理であるため、粒状粒の粉末化には有効である。

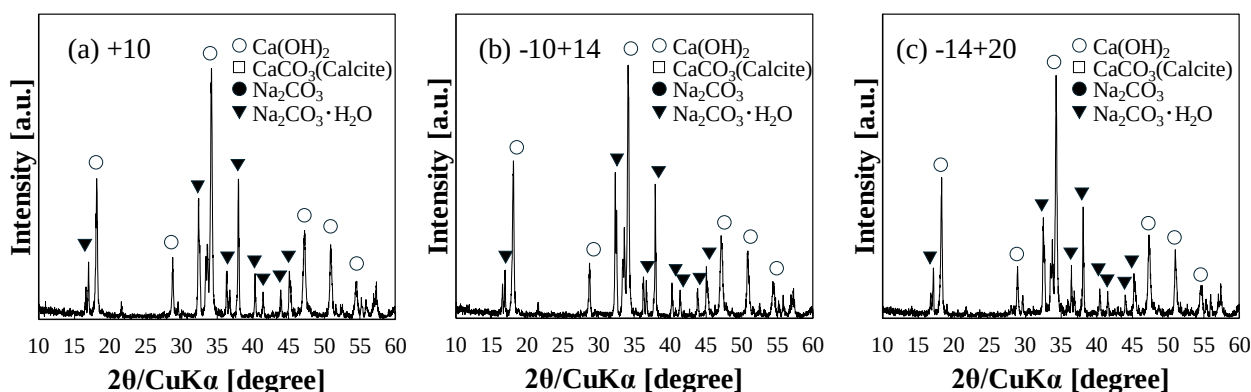


図1-13(図0-10) 浄水ペレットのハンマーミル粉碎物より得られた反応生成物のXRDパターン ((a) : +10由来、(b) : -10+14由来、(c) : -14+20由来)

4. 1. 3 廃棄貝殻を用いたメカノケミカル反応実験の結果

貝殻として、ホッキ貝、ホタテ貝、牡蠣の3種を取り上げた。なお、貝殻系の反応実験結果は、原料に H_2O を配合せずに行ったものであることに注意する。各貝殻をハンマーで割ったのち、せん断式製粉機(ひきっこ、500 mL)と遊星ミルで粉碎して得られた粉末を反応原料とした。図1-14にXRDパターンを、図1-15にはそのSEM像をそれぞれ示す。XRDパターンより、ホッキ貝はアラゴナイト型、牡蠣とホタテはカルサイト型であることがわかった。また、SEM像より、いずれのサンプルも粉碎処理を経た後でも貝殻特有のシート状構造を保っていた。このシート状構造は試薬 CaCO_3 や浄水ペレットとは異なる貝殻原料粉の特徴である。

図1-16に各貝殻粉末から NaOH とのメカノケミカル処理と熱処理を経た場合の粉末の変化を示す。この

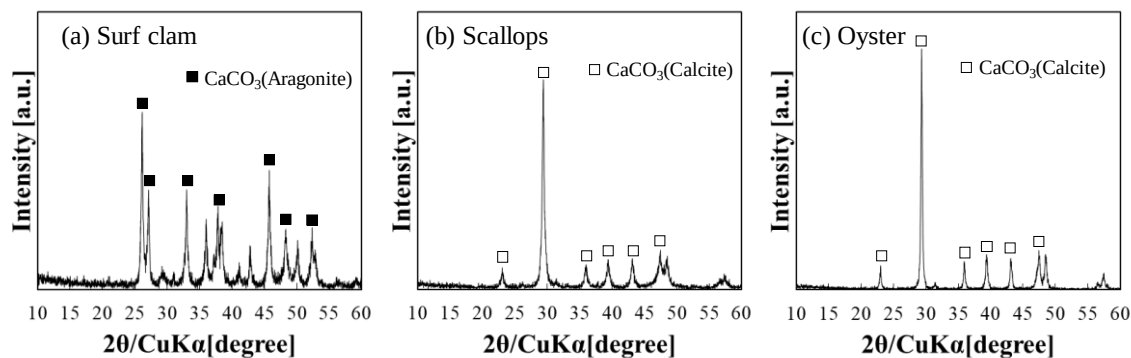


図1-14 ホッキ貝殻、ホタテ貝殻、牡蠣殻のXRDパターン

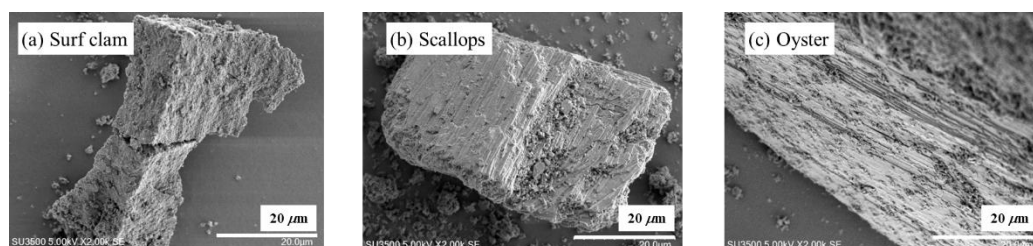


図1-15 ホッキ貝殻、ホタテ貝殻、牡蠣殻粉末のSEM像

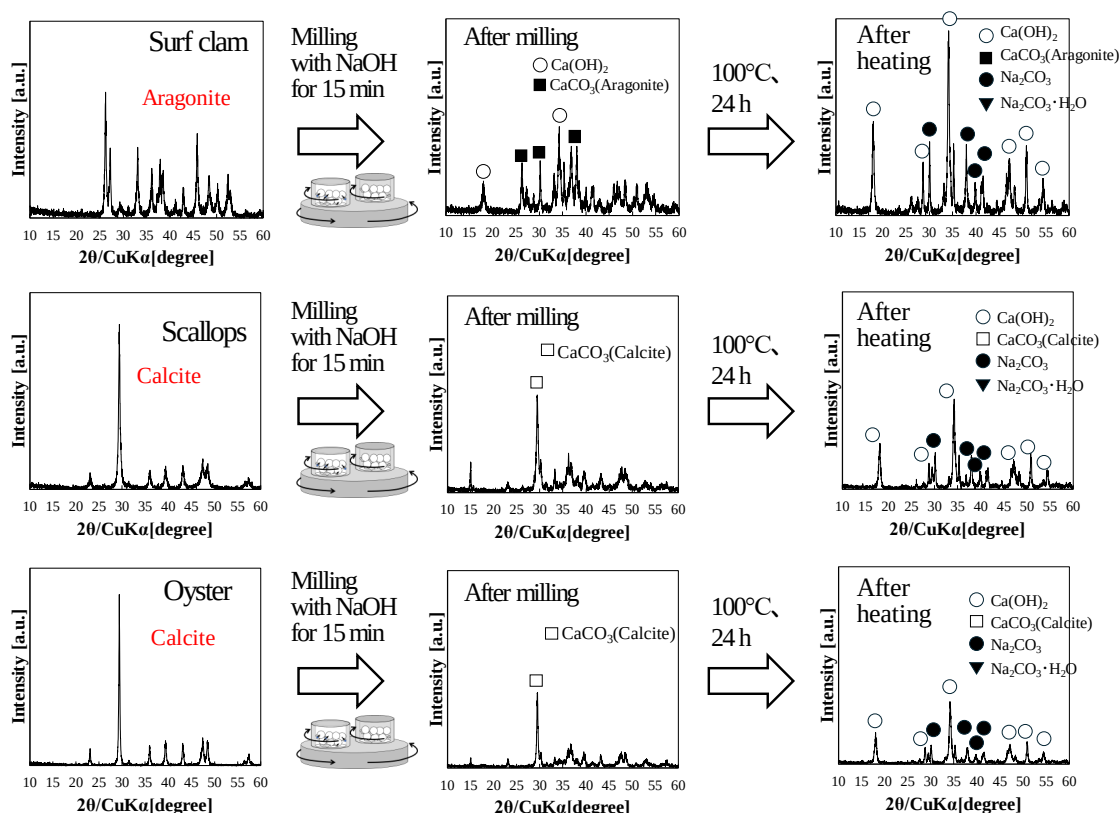


図1-16 ホッキ、ホタテ、牡蠣のミリング処理後とそれに続く加熱処理後の粉体のXRDパターン

実験では反応原料に H_2O を添加していない対象とする3つの貝殻粉末においては、アラゴナイト型のホッキ貝ではミリング処理15分で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成が確認できたが、カルサイト型のホタテ貝と牡蠣では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成は確認できなかった。貝殻にはタンパク質が含まれているため、これらの影響を考慮する必要があるが、ホッキ貝殻は有力な未利用資源と位置づけられる。反応が起きなかったホタテ殻や牡蠣殻でも空気雰囲気下 100°C で24時間乾燥機内に静置すると、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークが明確に観測された。このことから、 $\text{CaCO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ の固相反応は、分子同士の準安定的な遷移状態を経ると推測する。現在、これらの現象を踏まえつつ、 H_2O 添加によるメカノケミカル反応の迅速化のメカニズムを検討している。図1-17と図1-18にホタテ殻由来と牡蠣殻由来の熱処理後の粉体のSEM像をそれぞれ示す。図1-15で示した貝殻特有のシート状構造は見られないが、粒子の凝集というよりも基盤となる粒子から微粒子が生成したように見える。今後、貝殻の有するシート構造からメカノケミカル反応機構の詳細について検討する予定である。 $\text{CaCO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ の固相反応の詳細を明らかにすることは、メカノケミカル反応のスケールアップ化に有効である。

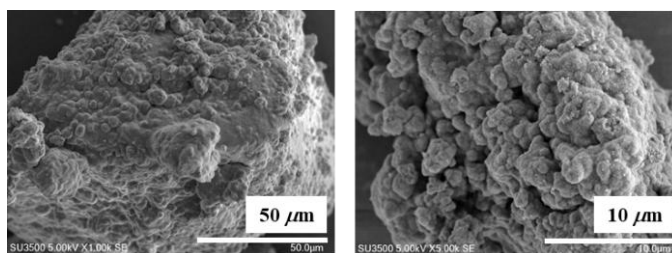


図1-17 ホタテ貝殻からミリング処理と熱処理を経て得られた粉体のSEM像

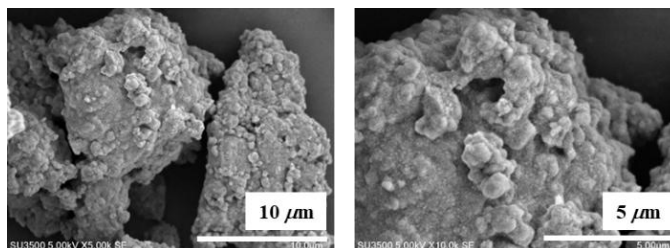


図1-18 牡蠣殻からミリング処理と熱処理を経て得られた粉体のSEM像

4. 2 振動ミルを用いたメカノケミカル反応実験結果

遊星ミルで得られた基礎的知見を基に、量産化に適した振動ミルによるメカノケミカル反応実験も行った。図1-19にカルサイト型 CaCO_3 、 NaOH 、 H_2O の初期配合モル比を1:2:2.5として、振動ミル実験で得られた粉体のXRDパターンを示す。ミリング時間は20分であり、試薬投入量は遊星ミルが1ポットあたり4 gであったのに対して振動ミルでは100 gと約25倍のスケールアップとした。振動ミル実験においても反応が進行し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成が確認された。しかし、原料由来のカルサイトのピークが 30° 付近に観測された。反応終了後の容器の様子を図1-20に示す。遊星ミルの場合と異なり、容器空間の広さもあり2種の粉体の均一混合性に劣り、メカノケミカル反応が起こりにくかった。また、遊星ミルでは観察されなかった粉体の媒体ボールへの付着も確認された。

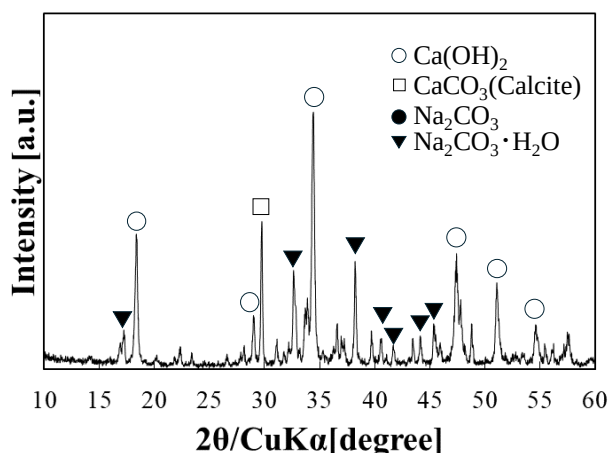


図1-19 振動ミル実験で得られた反応生成物のXRDパターン(ミリング時間20分)



図1-20 振動ミル実験後のポット内の様子(図1-19の実験)

これを改善するために、自動乳鉢を用いてCaCO₃、NaOH、H₂O(配合モル比1:2:2)を25分混合して100℃で5時間乾燥させたものを振動ミル実験の原料とした。この実験では、振動ミルによるミリング時間は30分とした。得られた粉体のXRDパターンを図1-21に示す。原料由来のカルサイトのピークは観測されず、Ca(OH)₂のピークのみが観測された。また、粉末の回収も容易であった(回収率84%)。反応性の向上は自動乳鉢処理による原料の混合性向上の効果によると考える。また、回収性の向上は、乾燥により、自動乳鉢処理で生じたNa₂CO₃の水和物からのH₂Oの除去が大きな要因と考える。

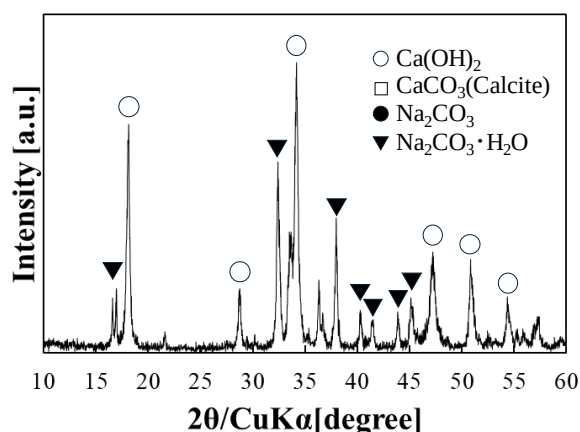


図1-21(図0-11) 自動乳鉢・振動ミル実験で得られた粉体のXRDパターン

4. 3 社会実装への展開の検討

社会実装への展開として、サブテーマ2の富山高専と研究協力機関の拓南製鐵株式会社とともにCa(OH)₂の用途について調査した。浄水ペレットは沖縄県で多く発生することから、沖縄県内でのCa(OH)₂の利用に着目し、サトウキビの精糖工場での利用を検討した。精糖工場では、不純物除去のためにCa(OH)₂を投入するのが一般的である。このCa(OH)₂の品質は特号と呼ばれる品質のものが認められている。食品製造での利用はハードルが高い。

比較的導入しやすい用途としてゴミ焼却場での吸収剤としての利用も考えている。サブテーマ2と連携して、市販の特号Ca(OH)₂と我々が調製したCa(OH)₂とNa₂CO₃の混合粉でSO₂ガス吸収特性を比較した。3Lバックに8 ppmのSO₂ガスとサンプル(特号Ca(OH)₂あるいは我々が調製した粉体)を約5 mg入れ、ガス検知管を用いて30分後と60分後の残存ガス量を比較した。我々の調製したサンプルの調製履歴は以下のとおりである。

サンプル①：牡蠣殻由来のメカノケミカル反応生成物を蒸留水で洗浄して得られた粉体

サンプル②：浄水ペレット-14+20由来でサンプル①と同様の方法で調製

サンプル③：浄水ペレット-10+14由来でサンプル①と同様の方法で調製

サンプル④：浄水ペレット+10由来でサンプル①と同様の方法で調製

サンプル⑤：カルサイト型CaCO₃試薬由来でサンプル①と同様の方法で調製

サンプル⑥：アラゴナイト型CaCO₃試薬由来でサンプル①と同様の方法で調製

表1-1に接触30分における残存SO₂濃度を示す。特号では30分後でもガスが検知されたのに対して、我々が調製した粉体では、サンプル③を除いてガスは検知されなかった。ガス吸収特性について詳細な検討は行っていないが、結晶性の低さや粒径に起因すると考える。ゴミ焼却場の吸収剤以外にも、鳥インフルエンザの消毒用の用途も考えられる。

5. サブテーマ1 研究目標の達成状況

サブテーマ1では「ベンチスケールの振動ミル(3.4 L容量タイプ)を用いて、60分以内に浄水ペレットを完全消石灰化できる仕込み量を決定する。また、メカノケミカル反応で得られた粉体(Ca(OH)₂とNa₂CO₃の混合粉)の最適洗浄条件を決定する。」を最終目標とした。この最終目標を達成するために、成果の概要の5-2に示したとおり、サブテーマ1では5つの目標を立てて研究を実施した。

・遊星ミルを用いて基礎検討をカルサイト型CaCO₃試薬、アラゴナイト型CaCO₃試薬を用いて行った。

表1-1 調製した粉体と特号消石灰のSO₂ガス吸収挙動の比較

サンプル	サンプル投入量[mg]	30分接触後の残存SO ₂ 濃度 [ppm]
①牡蠣殻由来	5.3	0
②浄水ペレット-14+20由来	5.2	0
③浄水ペレット-10+14由来	5.6	6.2
④浄水ペレット+10由来	5.0	0
⑤カルサイト型CaCO ₃ 試薬由来	5.4	0
⑥アラゴナイト型CaCO ₃ 試薬由来	5.1	0
特号消石灰	4.8	3.4

効率的に $\text{CaCO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ の固相反応を迅速かつ安定的に進めるためには、原料に水を適量添加することが有効であることを示した。粉体回収などのハンドリング性を考慮に入れると、遊星ミルでは CaCO_3 、 NaOH 、 H_2O の初期配合モル比を1:2:2.5とすることが望ましいことがわかった。

- ・試薬 CaCO_3 で得られた知見を基に、浄水ペレットのメカノケミカル反応挙動や浄水ペレット自体の前処理などについて検討した。ハンマーミル処理により球状粒の浄水ペレットを粉末化してメカノケミカル反応実験を行った、ペレットの粒度によらず、メカノケミカル反応が進行し、試薬 CaCO_3 と同様の結果を得ることができた。また、メカノケミカル反応生成物の熱重量分析より、我々が適切な条件で調製した粉末の脱水ピーク温度は 450°C 以下であった。
 - ・廃棄貝殻のメカノケミカル反応実験の結果から、ミリング処理を経た貝殻粉末と NaOH の混合物を加熱することで Ca(OH)_2 が生成することを見出した。貝殻のシート構造は $\text{CaCO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ の反応機構の詳細を明らかにする上で貝殻のシート構造が重要な情報であることが示された。
 - ・容器2Lタイプの振動ミルを用いて、ミリング時間30分で CaCO_3 を完全に Ca(OH)_2 に変換することができた。
 - ・振動ミルでは、 CaCO_3 、 NaOH 、 H_2O の初期配合モル比を1:2:2とすることで反応生成物を高い回収率で得ることができた。
 - ・市販の特号 Ca(OH)_2 とメカノケミカル反応で調製した Ca(OH)_2 と Na_2CO_3 混合粉体の SO_2 ガス吸収速度を比較したところ、市販の特号を上回る吸収速度を達成した。
- 以上を踏まえ、当初設定した個別目標と全体目標を達成したと判断する。

Ⅱ－２ サブテーマ２「廃石膏の生石灰化に及ぼす不純物等の影響の解明と対策技術の構築」

〔サブテーマ２要旨〕

生石灰の原料となる消石灰を30分以内で石膏から合成できる条件を探索し、廃石膏のリサイクルの障壁となっている石膏中フッ素化合物の影響を調査して解決策を提示した。また、消石灰製造時の原料となる水酸化ナトリウムのカーボンフットプリントの問題を解決できる手法として、リターナブル容器を洗浄する際に発生するアルカリ含有排水中に含まれる1%程度の水酸化ナトリウムを用いて石膏を完全に石灰化できる手法を構築した。また、LCA的手法などを用いて石灰製造プロセスの環境・経済性評価を行うことにより、本研究で得られた成果の社会実装にむけたシナリオの提言をおこなった。

1. サブテーマ２研究開発目的

製鉄やセメント産業におけるカルシウム源、さらには排水や排ガスの中和処理のためのアルカリ資材として広く用いられている酸化カルシウム(生石灰、 CaO)、水酸化カルシウム(消石灰、 Ca(OH)_2)は炭酸カルシウムを主成分とする石灰石を 1000°C もの高温で焼成処理することで生石灰を得るプロセスから製造されている。さらにゴムや紙、塗料の無機フィラーとして広く用いられている炭酸カルシウムも生石灰を排気ガス中の炭酸ガスと水共存下で反応させることによって合成されている。

石灰石を焼成するプロセスは高温を得るためのA重油などの化石燃料にくわえ、原料物質である炭酸カルシウムに含まれる炭素分が CO_2 として大気中に放散する。石灰を原料としているセメント産業は全世界の CO_2 発生量の1割弱の CO_2 を発生していると言われており(Monteiro et al., 2017年)、その対策として脱炭素石灰の製造技術の開発は喫緊の課題である。

石灰石を加熱処理せずに消石灰を得る方法として、英国シェフィールド大学の木下らのグループは炭酸カルシウムを高濃度の水酸化ナトリウム水溶液と混合することにより、炭酸ナトリウムを含む液相と消石灰の固相が得られる最適条件を明らかにしている(Hanein et al., 2021)。一方、石灰石にかわる代替資源としてカルシウムを含む鉱物である石膏(硫酸カルシウム、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)と水酸化ナトリウムや水酸化カリウム水溶液を用いて消石灰と硫酸塩を得るプロセスについても日本大学の小嶋教授やモロッコのAtbirらのグループなどが検討している(小嶋ら, 2007年, Bouargane et al., 2023年)。サブテーマ1においてはこれらの成果をベースとして、メカノケミカルプロセスによりごく少量の水の存在下で石灰石代替となり得る炭酸カルシウム資源である浄水(硬水軟水化)ペレットや石膏から消石灰を合成できる最適条件を見出している。

サブテーマ2においては、これらの基礎検討成果を社会実装につなげるための課題である「環境面での効果」と「経済効果」を実際に石膏や石灰を扱っている企業へのヒアリング、ライフサイクルアセスメント(LCA)による CO_2 発生量(カーボンフットプリント)の可視化を通して検討し、本研究成果を社会実装するためにどのようなシナリオを構築すべきか提言を行うことを目的とした。具体的には、石膏源としてリサイクルが渴望されている建築廃棄物である廃石膏ボードを用いる際に課題となる石膏中不純物、特にフッ素化合物が石灰合成に与える影響の調査、完全未利用資源からの消石灰・生石灰製造を実現するために必要となる未利用資源からのアルカリ資源の確保についての検討を進めた。また本研究成果を社会実装するための産業連関について、沖縄本島を例にとってLCAによって検討した。

引用文献

- Monteiro, P., S. Miller and A. Horvath(2017), Towards sustainable concrete, *Nature Mater.*, 16, 698–699. DOI: 10.1038/nmat4930
- Hanein, T., M. Simoni, C. L. Woo, J. L. Provis and H. Kinoshita(2021), Decarbonisation of calcium carbonate at atmospheric temperatures and pressures, with simultaneous CO_2 capture, through production of sodium carbonate, *Energy Environ. Sci.*, 14, 6595–6604. DOI: 10.1039/d1ee02637b.
- 小嶋芳行, 遠山岳史(2007), 水酸化カリウム水溶液中での二水セッコウから水酸化カルシウムの合成 *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, 14, 281–286. DOI: 10.11451/mukimate2000.14.281
- Bouargane, B., K. Laaboubi, M. G. Biyoune, B. Bakiz and A. Atbir(2023), Effective and innovative procedures to use phosphogypsum waste in different application domains: review of the environmental, economic challenges and life cycle assessment, *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, 25, 1288–1308. DOI: 10.1007/s10163-023-01617-8

2. サブテーマ２研究目標

サブテーマ２	「廃石膏の生石灰化に及ぼす不純物等の影響の解明と対策技術の構築」
--------	----------------------------------

サブテーマ2 実施機関	富山高等専門学校
サブテーマ2 目標	30分以内に廃石膏を完全消石灰化できる操作条件を決定するとともに、廃石膏のリサイクルの障壁となっている石膏中フッ素化合物の影響を解明し、その解決策を提示する。また、LCA的手法などを用いたハイブリッドエネルギー型生石灰製造プロセスの環境・経済性評価を行うことにより、本研究で得られた成果を石灰製造に取り入れることによるCO ₂ 削減効果を明らかにする。

3. サブテーマ2 研究開発内容

3. 1 石膏を用いた脱炭素型石灰合成条件の最適化

石灰石を加熱処理して石灰を得るプロセスにかわるプロセスとして、石膏を代替資源として石灰をえるプロセスについて検討を行った。石膏については過去の研究ではリン鉱石を硫酸処理して肥料原料となるリン酸を製造する際に副生するリン酸石膏の利活用の観点で議論がなされている(Bouargane et al., 2023)が、建築物の解体の際に発生する廃石膏ボードの利活用ができれば、我が国の建築廃棄物リサイクルの観点からもメリットが大きいと期待される(袋布, 2023)。一方、石膏を処理する媒体である水酸化ナトリウムは海水を原料として電気化学的プロセスで製造されており、産業連関表による環境負荷原単位データブック(3EID)において、その二酸化炭素排出原単位(カーボンフットプリント)は水酸化ナトリウム1トンあたり1.143トンである。他の産業から副生する水酸化ナトリウムを用いることができれば完全未利用資源からの石灰製造が可能となるばかりか、水酸化ナトリウムにかかるカーボンフットプリントを回避できることが期待できる(図2-1)。

高濃度の水酸化ナトリウムは他の産業でカスケード利用ができるが、リターナブル容器の洗浄などで用いられている水酸化ナトリウムを含む排水は1から数%と低濃度の水酸化ナトリウムを含んでいて水酸化ナトリウムとしての資源化のためには濃縮処理などを必要とするために通常放流される。この種の排水のpHは13以上と高いことから下水などへの排水のためには中和処理を必要とし、一般的には安価な硫酸を加えて中和して放流している。本研究では石膏を処理する水酸化ナトリウム源として、この種の排水中に含まれる1から数%の低濃度水酸化ナトリウムに着目した。処理後には低濃度の硫酸ナトリウムを含有する排水が発生するが、これは従前のアルカリ性排水の中和処理後に発生する排水と化学的に同じであるため、さらなる排水処理を必要としない特徴を有すると期待される(図2-2)。

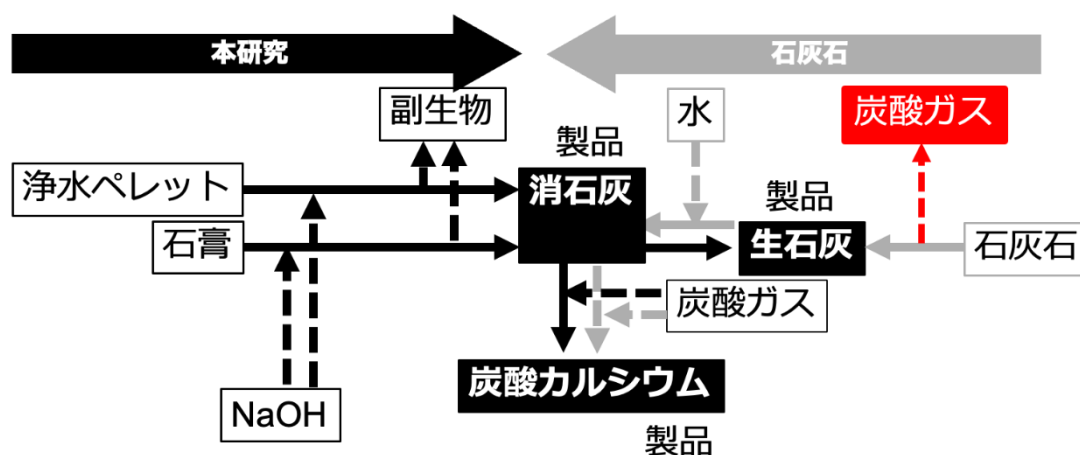


図2-1 石灰石を用いた石灰製造プロセスと代替資源を用いた石灰製造プロセス

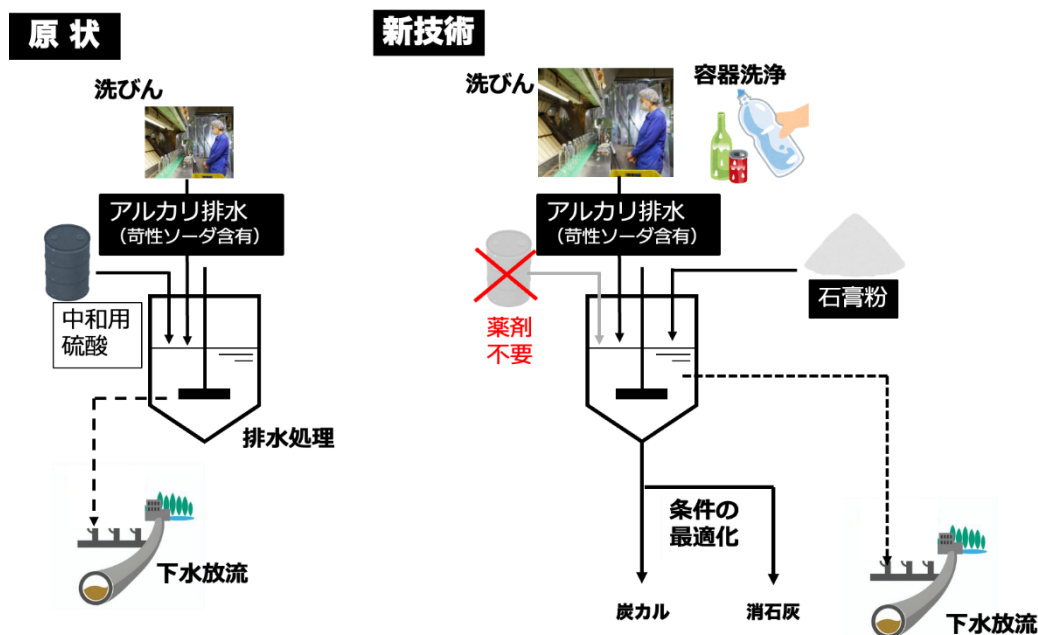


図2-2(図0-16) アルカリ排水の中和処理（図左）と石膏を用いた石灰合成プロセス

水酸化ナトリウムを溶解させて調製した種々のpHを有する模擬排水 200 cm³に特級試薬の石膏(富士フィルム和光純薬製)を10 g加えてマグネティックスターラーでかくはん混合して図2-3のような装置で反応させた。なお大気中CO₂の影響を排除するため、実験は純水で加湿した窒素ガスを通気させておこなった。

一部の実験においては模擬排水20cm³に石膏試薬を1 gを混合し、しんとう混合させて反応させた。

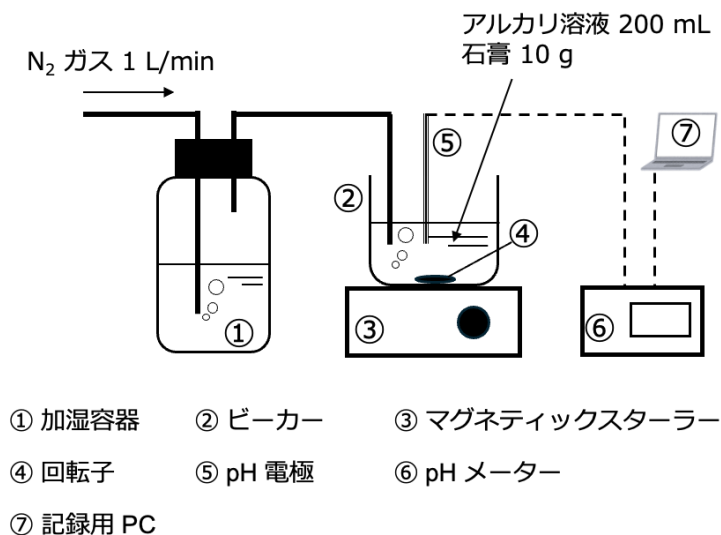


図2-3 実験装置の模式図

反応後の固相を濾紙を用いた吸引濾過で回収して60℃で一昼夜乾燥後、固相の構成相を粉末X線回折装置(リガク、MiniFlex)で、粒子の形状を走査型電子顕微鏡(日本電子 JSM-IT100型)で評価した。また固相中の石膏、Ca(OH)₂、CaCO₃の存在比は固相を約20 mgはかりとって、差動型示差熱天秤((株)リガク製、Thermo plus EVO)にて各成分の分解温度における重量変化から求めた。

3. 2 石膏を用いた脱炭素型石灰合成におよぼす石膏中不純物の影響

本研究で目指す石灰製造プロセスの原料となる石膏は、建築物の解体で多量に発生する廃石膏ボード

を想定している。石膏ボードは火力発電所の排煙脱硫プロセスや肥料原料となるリン酸製造の際に副生する石膏が用いられており、その原料物質に起因する不純物が含まれている。また建設物の解体において石膏ボードに付着する壁紙の不純物も存在しており、石灰製造に限らず廃石膏ボードのリサイクルの障壁となり得る。

これまでの検討により、廃石膏ボードのリサイクル率向上のために解体現場で石膏ボードを他の建材等と可能な限り分けて回収する努力が解体事業者において行われている。一方、石膏そのものに含まれている不純物については、建材の分別回収だけでは解決できない。石膏ボードの原料に用いられている副生石膏に含まれている不純物には、フッ素、ヒ素、カドミウムが知られているが、ヒ素とカドミウムは解体時にロット番号で見分けができるマニュアルが整備されている。一方フッ素化合物については石膏ボードに広く存在しているのでその対応を検討する必要がある。

本研究では前項の実験において石膏試料にフッ素化合物の試薬を種々のフッ素含有量になるように添加して石灰合成を行った。フッ素化合物として可溶性塩としてフッ化ナトリウム、難溶性塩としてフッ化カルシウムの化学試薬(富士フィルム和光純薬製)を用いた。

3. 3 研究成果の環境・経済面での評価とその対策

本研究で進めている未利用カルシウム資源などを用いて脱炭素型の石灰を合成するプロセスを社会実装するためには、本成果が既往の石灰製造に比していかに環境面で効能があるかを可視化する必要がある。もちろん環境面のメリットだけでなく、経済的なメリットもあわせて議論すべきであることは言うまでもない。そこで図2-1に示した既往の石灰石に依存する石灰製造プロセスと、今回研究成果として構築した未利用カルシウム資源を用いた石灰製造について、LCAによりその環境性能を発生するCO₂量であるカーボンフットプリントとして数値化することを試みた。LCAの評価に必要なインベントリデータについては、産業技術総合研究所・LCA活用推進コンソーシアムが提供しているインベントリデータベース(IDEA Ver 3.3)を用い、実際の石灰製造については民間企業の小規模な石灰製造プラントにて電力や燃料消費量などのフォアグラウンドデータの提供をうけて検討を行った。

4. サブテーマ2 結果及び考察

4. 1 石膏を用いた脱炭素型石灰合成条件の最適化

種々のpHに調整したNaOH水溶液 200 cm³に石膏試薬 10 gを加え、溶液中のpH変化を測定した結果を図2-4に示す。図より、pH12.8以上の水溶液においては石膏を添加後にpHが低下し、およそ15分以内に一

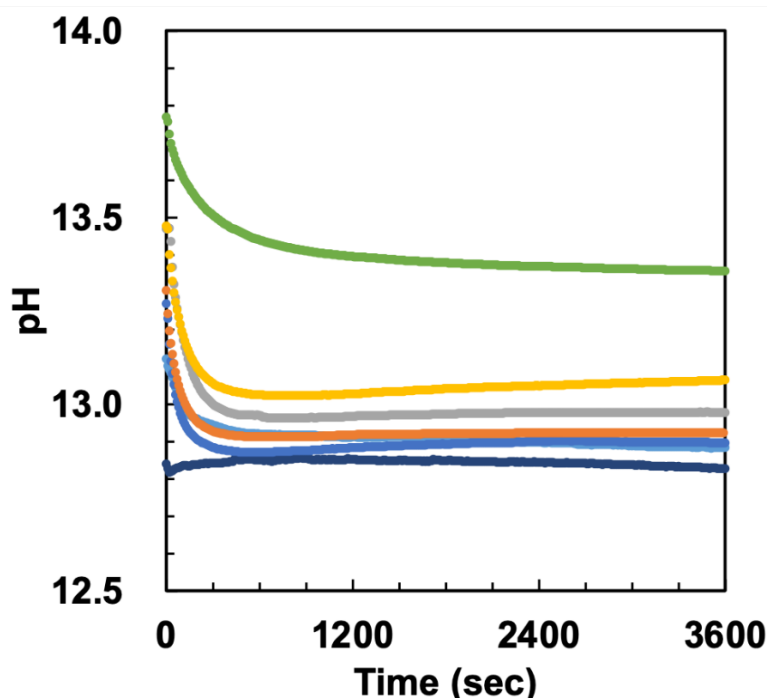


図2-4 石膏添加後の水溶液のpH変化 (固液比：10 g / 200 cm³)

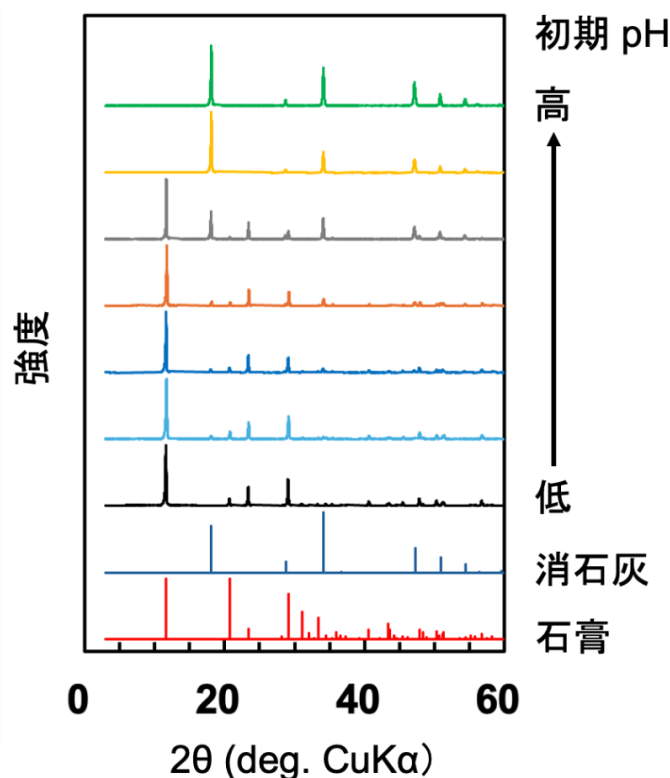


図2-5 種々のpHの溶液中に石膏を添加して処理後に回収した固相の粉末X線パターン

定の値となったことがわかる。実験後に回収した固相のXRDパターンを図2-5に示すが、図より石膏を処理する溶液のpHが高い領域では石膏に帰属される回折ピークが消失し、pHが低くなるに伴い、未反応の石膏に帰属される回折ピークが共存する結果となった。石膏を処理するアルカリ溶液のNaOH濃度と処理時間を種々変化させ、石膏から石灰への転換率で評価した結果を図2-6に示す。なお、縦軸のアルカリ濃度は加えた石膏のカルシウム量に対する水酸化物イオン量のモル比（OH/Ca比）で表記した。先に示した未利用アルカリ資源として着目している洗びん排水中に含まれるNaOH濃度はおよそ1から数%であり、この値はOH/Ca比では0.8から2.6に相当する。図より、OH/Ca比が0.5 という低アルカリ濃度の水溶液中でも石膏の一部が消石灰へと転化していることから、この種の排水中の低濃度未利用アルカリを用いて石膏から消石灰を合成できることが明らかとなった。

低濃度未利用アルカリを用いて石膏の全量を消石灰にすることを目的に、石膏の全量をOH/Ca比が1.0、すなわちNaOH濃度が1.2%の水溶液に石膏を上述の条件で混合反応させ、回収した固相を再度NaOH水溶液に混合反応させる操作を繰り返した。繰返し回数ごとに回収した固相中の石膏と消石灰の質量をTG-DTAから得られる脱水・分解に伴う重量変化から求めた結果を図2-7に示す。図より、低濃度NaOH水溶液であっても処理条件の最適化ができれば石膏を全量消石灰へと転化できることを明らかにした。

この成果は英国王立化学会が出版しているNew Journal of Chemistry(NJC)誌に投稿し、現在査読結果を受けた修正稿を提出、審査を受けている。

4. 2 石膏を用いた脱炭素型石灰合成におよぼす石膏中不純物の影響

石膏試料にNaFあるいはCaF₂を加えてフッ素含有石膏を調製し、これを種々のOH/Ca比となるようにNaOH水溶液と反応させて消石灰へと転化させた。得られた固相をTG-DTAで評価し石灰への転化率を調べた結果を図2-8に示す。図より石膏から石灰への転化率については石膏中のフッ素の影響を受けないことがわかった。しかしながら図2-9に示したTG-DTAの結果からわかるように、石膏中に難溶性のCaF₂が含まれている場合には石膏から消石灰に転化したものの一部が炭酸カルシウムへとさらに転化していることがわかった。この結果より、CaF₂が含まれた石膏から得られる消石灰は空気中の二酸化炭素と急速に反応する高い反応性を有するものと推察されるがその詳細については今後の検討が必要である。

廃石膏ボードから回収された石膏中に含まれるその他の不純物にはその他カドミウムとヒ素があるが、上述の通り建設物の解体工事の際にボードに記載されている製品番号から識別が可能であるため、石膏から脱炭素石灰を合成するためには、石膏中のフッ素含有量およびその存在形態の評価ができることが望ましいと考えられる。

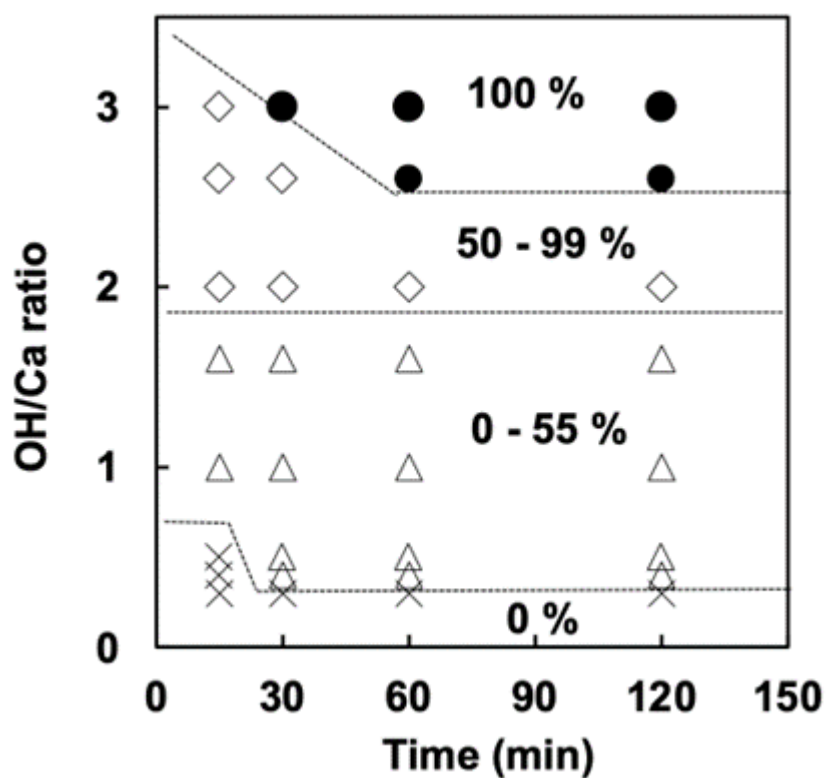


図2-6(図0-12) 石膏のアルカリ処理で得られる構成相の初期NaOH濃度と処理時間に対する依存性

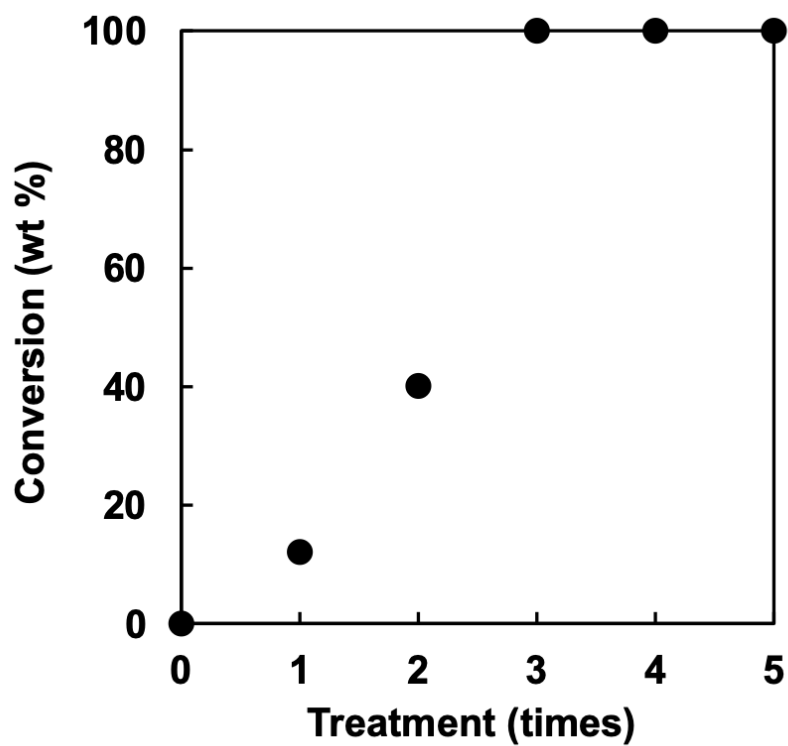


図2-7(図0-13) 低濃度アルカリ溶液中で繰り返し処理による石膏から消石灰への転化率の変化

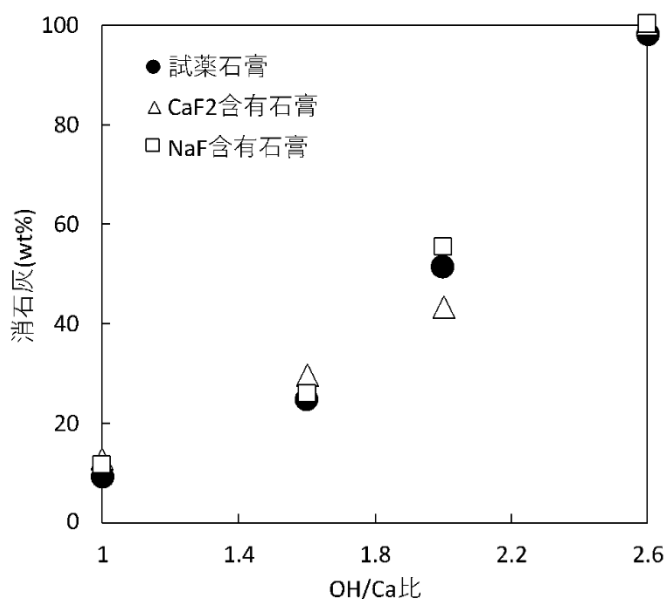


図2-8(図0-14) フッ素化合物を添加した石膏をアルカリ処理して得られた固相中の石灰含有率の変化

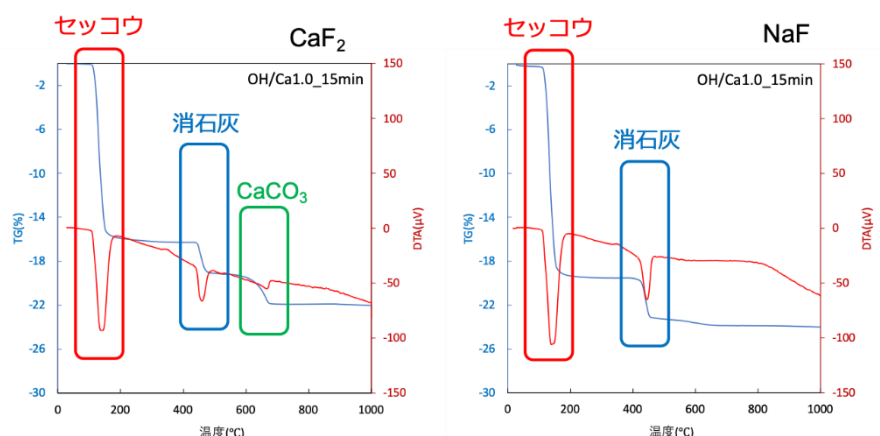


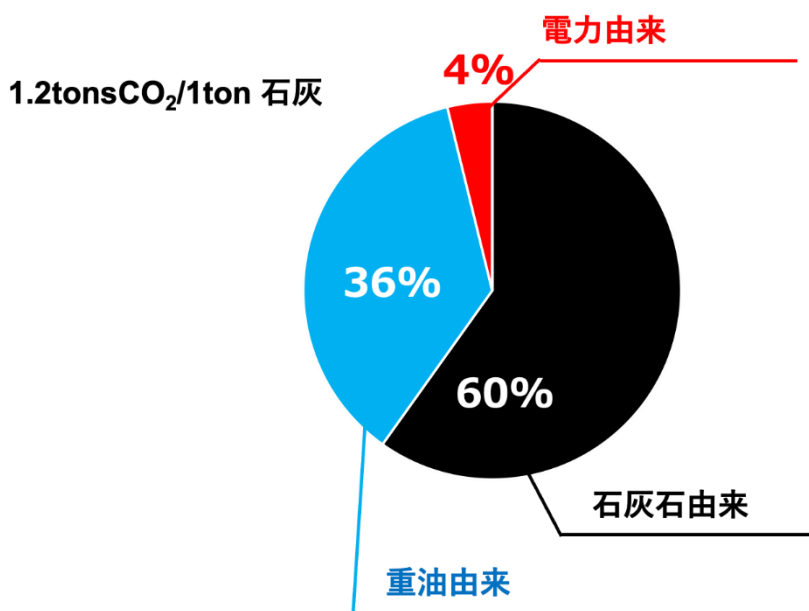
図2-9(図0-15) フッ素化合物を添加した石膏をアルカリ処理して得られた固相のTG-DTA分析結果

4. 3 研究成果の環境・経済面での評価とその対策

サブテーマ1で検討している浄水ペレットなどに含まれる炭酸カルシウムとNaOHを用いた石灰合成、サブテーマ2で検討された廃石膏ボードなどから回収される石膏とNaOHを用いた石灰合成について、本成果の社会実装に対して重要な指標である、環境および経済面での評価と見いだされた課題に対する対策について検討した結果を以下に示す。

(1) 既往の石灰製造のカーボンフットプリントの検討結果

本研究成果の評価のための比較資料として、石灰石を加熱処理して生石灰を製造し、さらに生石灰に水を加えて消石灰を製造している小規模な工場におけるフォアグラウンドデータを収集して、石灰製品のカーボンフットプリントを求めた。調査は沖縄県内にある石灰製造プラントを対象とし、ある1ヶ月の原料利用、製品出荷量にくわえて電力消費、A重油の消費量をヒアリングした。これらの結果をIDEAに収録されているインベントリデータから計算し、原料石灰石の加熱分解で発生するCO₂量を含めて整理した結果、このプラントにおいては1トンの石灰製品を製造する際に発生するCO₂量は1.2トン程度と見積もられた。このCO₂の発生由来を図2-10に示す。図より発生するCO₂の実に6割が石灰石に含まれている炭酸イオン由来であることがわかる。燃料の重油や電力を再生可能資源由来に切り替えることができて、石灰の製造に伴うCO₂量は40%までしかカットできないことから、石灰石から発生するCO₂をいかに押さえ込むかが石灰産業の脱炭素化の鍵となることがわかる。

図2-10 石灰石から石灰製品を得る際に発生するCO₂の起源

(2) 未利用炭酸カルシウム資源由来の石灰製造に対する脱炭素化戦略

前項の検討を踏まえて、サブテーマ1で行った未利用炭酸カルシウムを用いた石灰合成においては、炭酸カルシウム中の炭酸イオンはCO₂として大気中に放散されずに水溶性の炭酸ナトリウムとして生成物と共存した状態となっている。図2-11に示すとおり本合成操作は室温で行われて炭酸ナトリウムは水溶液として回収ができることから、図2-10における燃料由来および石灰石に由来する95%程度のCO₂の放散を抑制できることがわかる。メカノケミカルに必要な電力は太陽光や風力などの再生可能電力を選択することができることから、電力の炭素原単位も抑えることが可能となると考えられる。

従来の石灰製造プロセスでは、石灰石をまず全量生石灰としてそのまま商品として出荷するが、多くの割合の生石灰は水を加えて水酸化物である消石灰へと転換して製品化している。本研究で提示する手法はまず消石灰が得られ、その一部を加熱処理により生石灰へと転換することとなるが、石灰石の構成成分である炭酸カルシウムが分解する温度と比較して消石灰を脱水させる温度は数百度低いこと、生石灰の製造分だけの加熱処理で対応ができることから、生石灰製造に必要なA重油の量も少なくできることが期待される。

しかしながら、本研究では炭酸カルシウムの転換のために水酸化ナトリウムを必要とすることから、この薬剤に関するカーボンフットプリントを加味して検討した。図2-12に炭酸カルシウムとNaOHから石灰製品をえるマテリアルフローを示す。図より、消石灰を1トン製造するためには石灰ペレットが1.35トン、NaOHが1.08トン必要であり、得られる消石灰量を超える量の副生物である炭酸ナトリウムが副生することがわかる。NaOHのカーボンフットプリント量を加味して計算すると、消石灰1トンを製造する際に副生するCO₂量は1.23トン、生石灰においては1.63トンとなった。この値は前項に示して石灰石を製造する際に発生するCO₂量とほぼ同等となることから、環境面での効果が得られないことが示唆される。

その対策として考えられるシナリオとして以下の2つが考えられる。

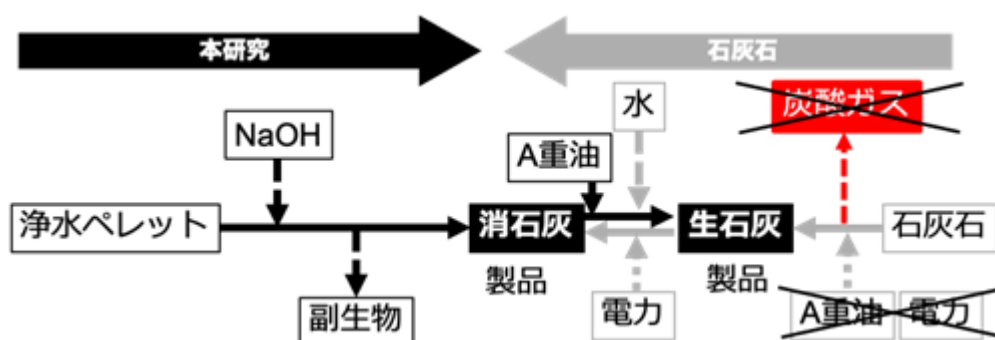


図2-11 サブテーマ1で検討した未利用炭酸カルシウム資源を用いた石灰合成フロー

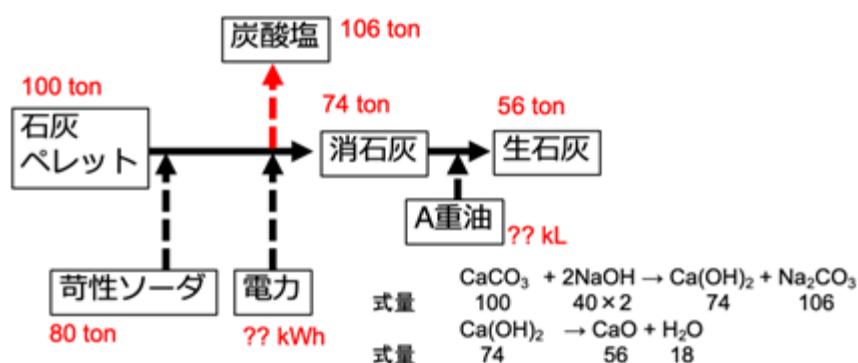


図2-12(図0-17) 未利用炭酸カルシウム資源を用いた石灰合成に関するマテリアルフロー

- ① 副生する炭酸塩を他の産業で利用する：本プロセスで副生する炭酸塩は炭酸ナトリウムであり、ガラス産業等のナトリウム源として広く利用されている。炭酸ナトリウム 1 トンあたりの排出原単位はおおむね 0.7 トンである。本プロセスで副生する炭酸ナトリウム中の炭酸源は地下水の軟水処理の際に大気中から吸収した二酸化炭素であることから、副生する炭酸ナトリウムを他の産業で利用できれば、炭酸ナトリウムに関連する排出原単位の削減に貢献することで図 2-12 の全てのプロセスでの CO_2 排出量を抑制できる効果が期待される。炭酸ナトリウムの他産業での利用は、脱炭素効果のみならず新たな収益を本プロセスにもたらすことに繋がることから、経済性の向上にも貢献することができる。
- ② 水酸化ナトリウムを副生物に求める：現在水酸化ナトリウムは海水を電気化学的に処理して製造されているため、水酸化ナトリウムの排出原単位は製造時の莫大な電力に起因している。他の産業と同様に水酸化ナトリウムを中心とするソーダ産業においてもプロセスの脱炭素化への取り組みが進められており、製造時の電力の再生可能エネルギーへの転換などがすすめられていることから、将来的には水酸化ナトリウムそのものの排出原単位が低くなることも推測でき、本研究で得られる石灰の脱炭素効果の追い風となることが期待される。また新エネルギー源である水素ガスについては海水を再生可能電力で電気分解して塩素ガスと共に出ることができ、プラスチックなどの製造原料である塩素もこのプロセスで得られていることから、水素および塩素の製造時の副生物として水酸化ナトリウムを手に入れることができれば、副生水酸化ナトリウムの新たな利活用方法として本研究成果が活用できることが期待される。

(3) 石膏由来の石灰製造に対する脱炭素化戦略

石膏についても前項と同様に検討を行った。石膏からの石灰製造に関連するマテリアルフローは図2-13に示すとおりである。

炭酸カルシウムを原料としたプロセスと同様に計算すると、消石灰1トン进行製造するためには2.23トンの石膏と1.08トンの水酸化ナトリウムを必要とする。水酸化ナトリウムの排出原単位を加味して計算すると、消石灰1トンあたりの CO_2 排出量は炭酸カルシウム由来と同様の値となるため、前項と同様の対策が必要となると考えられる。炭酸カルシウムと異なり、石膏を原料とした消石灰合成では4. 1 節で述べたとおり低濃度のアルカリを含む排水が利用できることから以下に示すようなさらに積極的な戦略を提案することが可能となると考えられる。

- ① 副生する硫酸塩を他の産業で利用する：本プロセスで副生する硫酸塩は芒硝と呼ばれている硫酸ナトリウムであり、ガラス産業等の脱泡剤や合成洗剤や染色・染料、紙・パルプ産業などさまざまな用途で利用される原料物質である。芒硝の排出原単位は 1 トンあたり約 0.2 トンと小さく、芒硝を他産業での利用による脱炭素効果は低い、我が国で芒硝を製造している東ソーがその製造を取りやめ

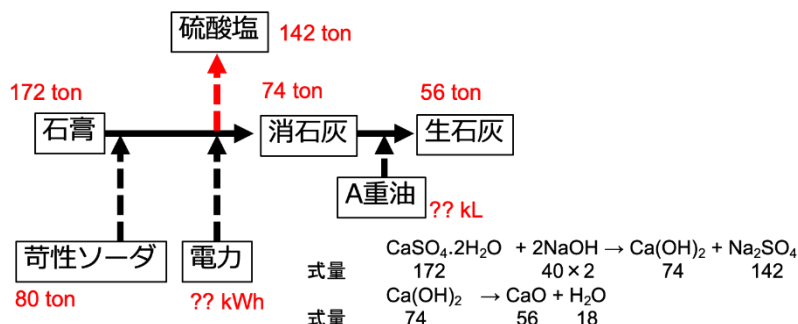


図2-13(図0-18) 未利用石膏資源を用いた石灰合成に関するマテリアルフロー

るという発表をしていることなどから、その代替として石膏から石灰を製造した際に副生する芒硝の利用は十分に経済的な価値があると考えられる。

- ② 水酸化ナトリウムを副生物に求める：炭酸カルシウムを出発物質とした石灰製造と同様に水酸化ナトリウムをどこから手に入れるかが社会実装における大きな課題となる。その対策としては先に述べた水酸化ナトリウム製造の脱炭素化や塩素・水素の副生で得られる水酸化ナトリウムが考えられるが、本研究において低濃度の水酸化ナトリウムを含む排水の利用も可能であることが見いだされたことから、その成果の活用も検討に値すると考えられる。具体的には図 2-14 の通り従来硫酸によって中和処理していたアルカリ排水の処理システムの改善により、石膏から脱炭素石灰を得ることができるというものであり、水酸化ナトリウムに伴うカーボンフットプリントの回避、石灰という有価な資材の獲得にくわえ、従来中和処理に用いられていた危険な薬剤である硫酸の維持管理から解放されるという面で、環境面、経済面に加え、作業安全面でのメリットも引き出させるものと期待される。

石膏と排水を用いた石灰製造について、隣県との距離が非常に遠く地域内での資源循環が必須となる沖縄本島を例にとりてLCAのScope 3の観点も交えて、どのような実装ができるか検討した。

検討においては図2-15に示す以下の事業所間の連携を想定したシナリオを設定し、IDEA Ver.3.3に実装されているインベントデータを用いて評価した。

【事業所の立地条件】

条件1：廃石膏ボードの確保、石膏の提供は読谷村にある事業所とする。これは沖縄本島の中心部で広い範囲から廃石膏ボードを収集できることを想定したことに基づく。

条件2：石灰の製造は沖縄本島で石灰石が採取できる島北部の名護市の事業所とする。

条件3：アルカリを含む排水として、多量のリターナブルびんを洗浄していると考えられるビール工場がある名護市の事業所とする。

【輸送に関する条件】

条件4：石膏粉および石灰製品の運搬はフレコン袋にいった10トントラックで輸送する。

条件5：アルカリ排水の運搬は10キロリットルローリー車で輸送し、条件4と5における積載量は平均積載量とする。

輸送に関する排出原単位を元に計算した結果、多量のアルカリ含有排水を発生させる事業所に石灰製造プラントを設置し、石膏の搬入および石灰の積み出しを行うシナリオが最もCO₂発生量が小さいことがわかった。また、石灰製造や石膏収集を行うサイトで石灰合成を行うと、副生する多量の排水の取り扱いに多大なコスト負担を伴うことも課題となることが示された。

一方、未利用炭酸カルシウムからの石灰合成においては、水酸化ナトリウムを固体の資材として取り扱うことができるため、石灰製造をどこで行うかの制約が比較的少ないものと考えられる。

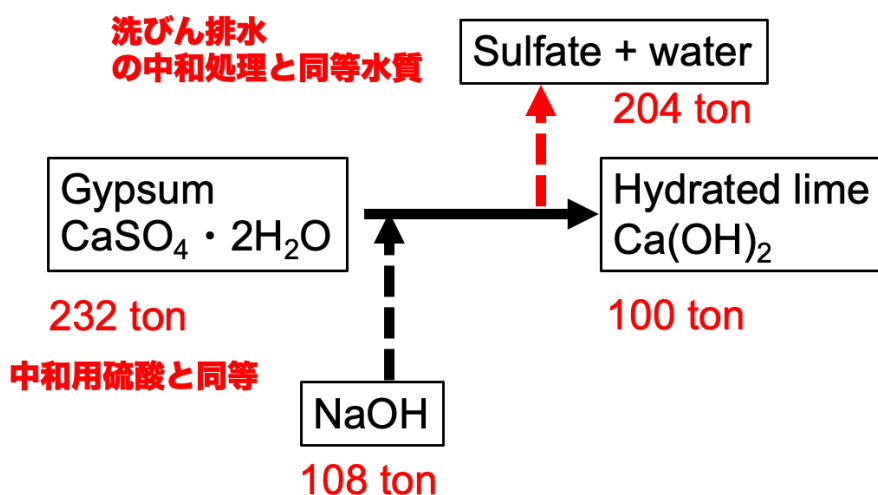


図2-14(図0-19) 未利用石膏資源と排水中低濃度アルカリを用いた石灰合成に関するマテリアルフロー

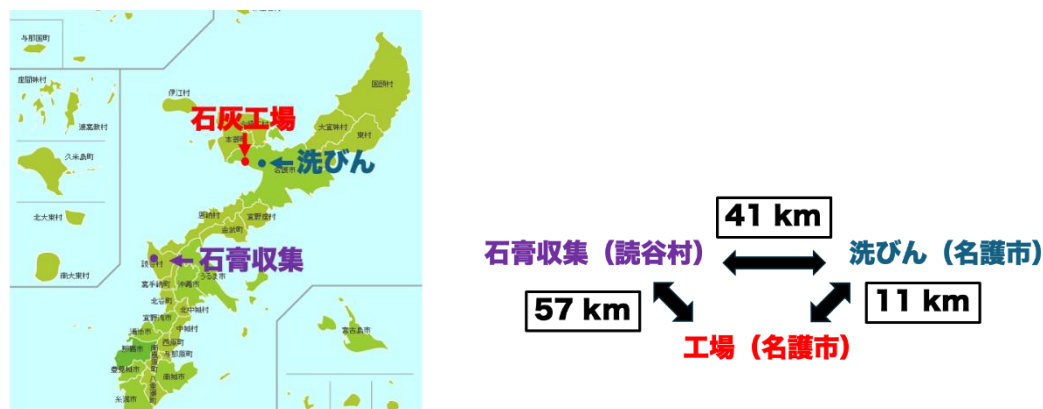


図2-15(図0-20) 石膏を原料とした石灰製造に関連する事業所の位置関係

5. サブテーマ2 研究目標の達成状況

上記に示したとおり、サブテーマ2ではサブテーマ1で行ったメカノケミカルプロセスを用いた未利用カルシウム資源からの脱炭素石灰の合成技術に関する成果を社会実装するための課題抽出・解決を目的に種々の検討を行い、以下の通り目標を上回る成果を得た。

- (1) 目標としていた石膏を用いて 30 分以内に完全石灰化できる条件の最適化に成功し、得られた消石灰を 450℃という低温で生石灰を得ることにより、石灰石に依存した石灰製造よりエネルギー投入量が極めて少ない製造技術を構築することができた。
- (2) これまで硫酸で中和して放流されていた排水中の 1 から数%という低濃度の NaOH から石膏を完全に石灰化できることを示した。
- (3) 廃石膏ボード中に含まれる不純物であるフッ素化合物について、NaOH による処理により得られる石灰に及ぼす影響を明らかにした。
- (4) サブテーマ1の成果も含めて、本研究で提案された石灰合成プロセスを脱炭素石灰製造技術へと実装することを目指し、LCA による環境面のみならず経済的観点から評価した結果、副生物の他産業への利活用、処理に用いる水酸化ナトリウムの脱炭素化と他産業からの副生物の利活用により社会実装に繋がることの結論を得た。
- (5) 石膏から石灰を得るプロセスについて、どのような産業連関が効果的かについて沖縄本島を例に検討した結果、廃アルカリが発生するサイトで廃アルカリ処理の代替として本成果を活用した石灰製造プロセスを導入することで、より CO₂ 発生量を抑制できることを明らかにした。

これらの成果および今後の課題を解決することができれば、石灰石にかわる代替資源として地域に最適化された経済面かつ環境面での価値を有する脱炭素石灰資源を得ることができる技術的イノベーションの構築が実現するものと期待される。これは研究分担をしている富山高専の3年生の学生が構築した「経済と環境：Economy and Environment」「新規技術：Technology」「イノベーション：Innovation」「価値創造：Creation」「(資源)代替：Alternative」「地域最適化：Localization」の合成語として表現されるエシカル(Ethical)の概念(石川, 2021年)に合致したものであり、エシカル石灰資源として我が国のみならず国際的な先導性を有する再資源化プロセスに繋がるものと期待される。

引用文献

石川瑚奈都(2021), 持続可能な発展を支えるエシカルプロセスの提言, 日刊工業新聞社: 第22回理工系学生科学技術論文コンクール受賞論文, <http://www.rikokei.jp/winning/2021.html>

Ⅲ．研究成果の発表状況の詳細

(1) 成果の件数

成果の種別	件数
査読付き論文：	1
査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）：	0
その他誌上発表（査読なし）：	0
口頭発表（国際学会等・査読付き）：	5
口頭発表（学会等・査読なし）：	12
知的財産権：	0
「国民との科学・技術対話」の実施：	6
マスコミ等への公表・報道等：	0
研究成果による受賞：	1
その他の成果発表：	0

(2) 誌上発表

<査読付き論文>

成果 番号	【サブテーマ1】の査読付き論文
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ2】の査読付き論文
1	袋布昌幹，“廃セッコウボードリサイクルにおけるセッコウ中不純物の課題とその対策”， <i>J. Soc. Inorg. Mater., Japan</i> , 30, 53-57 (2023)（総説）

<査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）>

成果 番号	【サブテーマ1】の査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）
----------	------------------------------------

	特に記載すべき事項はない。
--	---------------

成果 番号	【サブテーマ 2】の査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）
	特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表（査読なし）>

成果 番号	【サブテーマ 1】のその他誌上発表（査読なし）
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ 2】のその他誌上発表（査読なし）
	特に記載すべき事項はない。

(3) 口頭発表

<口頭発表（国際学会等・査読付き）>

成果 番号	【サブテーマ 1】の口頭発表（国際学会等・査読付き）
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ 2】の口頭発表（国際学会等・査読付き）
2	M. Tafu, K. Ishigane, R. Miyazaki, T. Fukumura, “Production of zero-carbon lime from gypsum waste for sustainability of phosphate industry”, 11th International Symposium on Inorganic Phosphate Materials (Venice, Italy) 2023, 11.22-24, (Invited, International Advisory Board)
3	袋布昌幹, “排水中低濃度アルカリの脱炭素型石灰としての再資源化”, 日本セラミックス協会第36回秋季シンポジウム(京都工芸繊維大学) 2023年9月6-8日, (招待講演)
4	M. Tafu, T. Fukumura, Y. Kojima, “Waste Plasterboard as Novel Calcium Resources; Carbon-Free Production of Lime from Gypsum”, International Symposium on Inorganic and Environmental Materials (ISIEM2023)(Montpellier, France), 2023. 6. 19-23, (Keynote)
5	J. Nakamura, M. Tafu, Yuma Amemiya, A. Suzuki, T. Kawakami, T. Fukumura, Y. Kojima, “Effect of Fluoride in Gypsum on Production of Carbon-Free Calcium Hydroxide”, International Symposium on Inorganic and Environmental Materials (ISIEM2023)(Montpellier, France) 2023. 6. 19-23, Montpellier, France
6	M. Tafu, T. Fukumura, “Preparation of carbon-free lime from unused resources by using the ethical process”, 47th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC2023) (Daytona Beach, FL, USA) 2023.1.22-27, (Invited)

<口頭発表（学会等・査読なし）>

成果 番号	【サブテーマ 1】の口頭発表（学会等・査読なし）
7	メカノケミカル反応を用いた未利用カルシウム化合物からの消石灰の合成 須藤奈津美, 福村卓也, 袋布昌幹, 貝原巳樹雄, 二階堂満 化学工学会新潟大会2022(新潟市・朱鷺メッセ) 2022年11月10日

8	ミリング処理および水との接触履歴を有するカルシウム化合物の粉体特性の評価 小野寺絵里花, 須藤奈津美, 小笠原深, 貝原巳樹雄, 袋布昌幹, 二階堂満, 福村卓也 第3回エコテクノロジーフォーラム(沖縄県名護市、名護市産業支援センター) 2022年12月17日
9	硬水軟水化工程で副生する炭酸カルシウム粒子の消石灰化に関する研究 須藤奈津美, 小野寺絵里花, 貝原巳樹雄, 袋布昌幹, 二階堂満, 福村卓也 第3回エコテクノロジーフォーラム(沖縄県名護市、名護市産業支援センター) 2022年12月18日
10	炭酸カルシウム多形からの消石灰のメカノケミカル合成 須藤奈津美, 高嶋あつ也, 袋布昌幹, 二階堂満, 福村卓也 第32回化学工学・粉体工学研究発表会(北見市、北見工業大学) 2023年1月28日
11	メカノケミカルプロセスを用いた超脱炭素型未利用カルシウム資源獲得技術 福村卓也 エコテクノロジー研究会講演会(富山市、大学コンソーシアム富山) 2023年5月27日
12	炭酸カルシウムの消石灰化に及ぼす水の影響 小野寺絵里花, 高嶋あつ也, 貝原巳樹雄, 袋布昌幹, 二階堂満, 福村卓也 第4回エコテクノロジーフォーラム(奄美市、奄美市AiAiひろば) 2023年12月10日
13	メカノケミカル法を用いた炭酸カルシウムからの消石灰合成プロセスの開発 小野寺絵里花, 二階堂満, 福村卓也, 貝原巳樹雄 第33回化学工学・粉体工学研究発表会(千歳市、千歳アルカディア・プラザ) 2024年1月26日

成果 番号	【サブテーマ2】の口頭発表（学会等・査読なし）
14	袋布昌幹, “FIAによる廃セッコウボードの安心安全リサイクルへの挑戦”, 日本分析化学会第71年会(岡山大学) 2022年9月14-16日
15	袋布昌幹, 雨宮佑馬, 鈴木彩純, 小嶋芳行, 福村卓也, “水溶液プロセスによる廃セッコウボードからのゼロカーボン石灰合成”, 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム(徳島大学), 2022年9月14-16日
16	中村珠那, 雨宮佑馬, 鈴木彩純, 袋布昌幹, 小嶋芳行, “セッコウ中フッ素化合物が再資源化におよぼす影響”, 第3回エコテクノロジーフォーラム(名護市産業振興センター) 2022年12月17-18日
17	鈴木彩純, 中村珠那, 雨宮佑馬, 袋布昌幹, 小嶋芳行, 福村卓也, “セッコウと低濃度アルカリを用いた石灰合成プロセスの検討”, 第3回エコテクノロジーフォーラム(名護市産業振興センター) 2022年12月17-18日
18	雨宮佑馬, 袋布昌幹, 福村卓也, セッコウのアルカリ処理によって得られる石灰におよぼすセッコウ中フッ化物イオンの影響, 第61回セラミックス基礎科学討論会(岡山大学) 2023年1月7-8日

(4) 知的財産権

成果 番号	発明者	出願者	名称	出願以降 の番号	出願 年月日
	特に記載すべき事項はない。				

(5) 「国民との科学・技術対話」の実施

成果 番号	実施 年度	【サブテーマ1】の実施状況
19	2022	一関工業高等専門学校オープンキャンパスにおける演示実験 実施者：小野寺絵里花、福村卓也、対象者：中学生(2022年10月8日、9日、来場者約200名)
20	2023	2023年NEW環境展 発表者：小野寺絵里花、貝原巳樹雄、二階堂満、福村卓也、対象者：一般・企業技術者(2023年5月24日～26日、東京ビッグサイト)にて成果紹介

21	2023	一関工業高等専門学校化学実験教室における演示実験(溶液の不思議な性質) 実施者：小野寺絵里花、福村卓也(主催：一関工業高等専門学校、2023年10月7日、一関工業高等専門学校一般化学実験室、受講者15名)
22	2024	2024年NEW環境展 発表者：福村卓也、二階堂満、袋布昌幹、高松さおり(2024年5月22日～24日、東京ビッグサイト)にて成果紹介

成果 番号	実施 年度	【サブテーマ2】の実施状況
23	2023	第33回化学工学一関セミナー「未利用カルシウム資源の利活用による脱炭素社会への挑戦」講演者：袋布昌幹(主催：岩手化学工学懇話会、一関工業高等専門学校、2023年11月17日、一関工業高等専門学校第一講義室、聴講者約100名)
24	2024	2024年NEW環境展 発表者：袋布昌幹、高松さおり(2024年5月22日～24日、東京ビッグサイト)にて成果紹介

(6) マスメディア等への公表・報道等

成果 番号	【サブテーマ1】のメディア報道等
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ2】のメディア報道等
	特に記載すべき事項はない。

(7) 研究成果による受賞

成果 番号	【サブテーマ1】の研究成果による受賞
25	学生奨励賞(化学工学会新潟大会2022(新潟市、朱鷺メッセ、2022年11月10日) 受賞者：須藤奈津美 タイトル：メカノケミカル反応を用いた未利用カルシウム化合物からの消石灰の合成 須藤奈津美、福村卓也、袋布昌幹、貝原巳樹雄、二階堂満

成果 番号	【サブテーマ2】の研究成果による受賞
	特に記載すべき事項はない。

(8) その他の成果発表

成果 番号	【サブテーマ1】のその他の成果発表
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ2】のその他の成果発表
	特に記載すべき事項はない。

Abstract

[Research Title]

Development of the novel hybrid energy assisted quick lime production process to achieve a great decarbonization

Project Period (FY) :	2022-2023
Principal Investigator :	Fukumura Takuya
(PI ORCID) :	
Principal Institution :	National Institute of Technology, Ichinoseki College Ichinoseki City, Iwate, JAPAN Tel: +81-191-24-4773 Fax: +81-191-24-2146 E-mail: fuku@ichinoseki.ac.jp
Cooperated by :	National Institute of Technology, Toyama College
Keywords :	Decarbonation, Prevention of global warming, Local recycling society, Mechanochemical reaction, Calcium carbonate

[Abstract]

The rapid escalation of global warming is primarily linked to the rising concentration of carbon dioxide (CO₂) in the atmosphere. As part of global efforts to mitigate climate change, Japan has committed to achieving net-zero CO₂ emissions by 2050. During the production of quicklime (calcium oxide, CaO) from limestone (CaCO₃), a significant amount of CO₂ is emitted, with approximately half of its weight originating from the carbonate. In this research, we propose a novel and groundbreaking production process for CaO and calcium hydroxide (Ca(OH)₂) through a mechanochemical reaction involving unused-CaCO₃ resources such as discarded shells and lime pellets from the decarbonation process in water purification plants, and solid sodium hydroxide (NaOH), wherein CO₂ is not released from CaCO₃. The process is reasonably applicable to the converting of gypsum (CaSO₄ · 2H₂O) which is the primary chemical compound in plasterboard, into CaO and Ca(OH)₂ to address waste material issues.

The preliminary reaction experiments conducted using a planetary ball mill, which imparts high physical energies to the reactants, demonstrated that the addition of water to the initial mixture of CaCO₃ and NaOH resulted in simultaneous high mechanochemical reaction efficiency and easy handling for powder material of Ca(OH)₂ and sodium carbonate (Na₂CO₃). The separation process of Ca(OH)₂ and Na₂CO₃ was successfully optimized. Furthermore, by combining mechanochemical reaction using a vibration mill, which is larger in size than a planetary mill, and optimum separation process, the purification of Ca(OH)₂ was successfully achieved.

Ca(OH)₂ was obtained from gypsum and a small amount of NaOH in the wastewater. The NaOH in the wastewater originated from the bottle washing process when returnable bottles were used. The quality of the resulting Ca(OH)₂ was influenced by impurities, particularly fluoride. To address this issue, we implemented a determination and separation process for gypsum, which included the removal of fluoride. According to the result of the life cycle assessment (LCA), the production of carbon-free lime from unused calcium carbonate and sulfate resources was necessary to obtain NaOH in lower carbon footprint, utilizing unused waste sources. Furthermore, it is important to optimize novel combinations of industries with diverse backgrounds, such as the process developed in this study.

[References]

This research was funded by the Environment Research and Technology Development Fund (ERTDF).

別添

【参考資料】 終了研究成果報告書 公募審査・中間評価結果への対応

指摘等	対応状況・非対応理由等
採択時コメント「小石灰の主たる使途がセメント原料ということであれば、他省庁の大型研究費で開発されつつあるCO ₂ 吸収コンクリートなどに比べてLCAで優位性があるかの検討が必要であると思う。環境行政への貢献という点について、十分な説明がほしい。」	現在カルシウム資源からの高純度Ca(OH) ₂ の技術を確認し、この技術では原料由来のCO ₂ の発生は無くなります。この技術を基にしてLCA解析を行ったところ、副原料である固体NaOHの製造・調達がボトルネックであることが明かとなりました。また、浄水ペレットや廃棄貝殻などの炭酸カルシウム資源、廃石膏ボードを原料としていて、工業的な生石灰には現時点ではコスト面では劣ります。ただし、CO ₂ 発生やCO ₂ を反応原料としたプロセスの動力源を自然エネルギーから得ることができれば、現状と比較して大きなCO ₂ 削減効果が生まれると考えます。
採択時コメント「従来の生石灰製造と比べてコスト面でどれくらい軽減できるのか示してほしい。不純物を削減し高品質の生石灰ができることを期待する。」	コスト面については副生物の利活用で商業性が得られることを民間企業へのヒアリングで確認しています（内容は秘密事項が含まれるので詳細は非開示）。
採択時コメント「浄水ペレットや廃棄貝殻からメカノケミカル法で生石灰を生成することで削減できるCO ₂ 量はそれほど大きくないであろうが、現在、生石灰生産の主要ルートとなっている鉱物由来の石灰からメカノケミカル法で生石灰を生産する方法に切りかえれば、より大きな規模のCO ₂ 削減が可能となるように思われる。そのためにはメカノケミカル法によって生成する副産物を活用できる目途を立てる必要があり、また、反応温度や反応に必要なエネルギーも含めてライフサイクル的にトータルで排出するCO ₂ を削減できるかといった検討も必要になると考えられる。こうした点の解明も視野に入れて社会実装が早期に実現できるように研究を進めてほしい。」	不純物の削減については、原料の品質担保に依存することが多いですが、市販されている特号石灰よりもSO ₂ 吸着能に優れた資材が得られるなど、高品質化につながる道筋は得られたものと考えています。
採択時コメント「地域に根ざした地域発の「ハイブリッドエネルギー型生石灰製造プロセス」の確立により、将来的にグローバル課題にも貢献しているという試みは、環境研究総合推進費課題の重点課題⑦、⑪、行政ニーズ3-6に合致していると評価できる。仮に現状の廃棄貝殻や浄水ペレットを用いた場合のCaCO ₃ 原料からのCO ₂ 発生量に対する削減貢献ポテンシャルが年間8万トン程度と小さな効果であるとしても、本技術を基盤として今後の可能性の広がりが期待されることも評価したい。」	メカノケミカル法で得られた資材および副生物については、前項に示したとおり副生物の利活用でLCA的にも経済的にも効果が大きいことを確認しました。また、石膏については低濃度のアルカリを含む洗浄排水からも消石灰を高純度でえることができることを確認できたことから、他の産業との連関による相互の経済的、環境面での便益の共有による展開が期待できる結論を得ました。
採択時コメント「セメント製造時のCO ₂ 排出削減に対するこれまでの企業側自体（協力者ではなくセメント業界全体）の努力との関係が不明確であ	ご提言を踏まえ、研究協力機関の拓南製鉄株式会社の紹介で石灰協会の幹部(大手石灰メーカーの幹部)が集まる場で、本研究内容について説明しまし

る。」	た(2023年12月7日@拓南製鐵)。引き続き業界全体とのパイプ構築に努めたいと考えています。
採択時コメント「本件が提案する生石灰生産工程を社会実装した場合の全体としてのCO2 削減量及びコストの試算も検討してほしい。」	セメント業界では莫大な量の石灰を利用しており、本技術の社会実装にはスケール面でまだまだ課題が大きいと考えています。しかしながら石灰製品は紙やゴム、塗料のフィラーとしての用途も多く、これらに対しては本成果で得られた石灰を石灰石由来石灰の代替として展開することは十分可能であることを業界へのヒアリングで確認しています。社会実装においては、スケールにあわせた段階を踏んだ展開を検討していきたいと考えています。
採択時コメント「プロセス技術開発とともに、研究成果を活用した社会実装プロセスまでを射程としており、脱炭素社会への貢献が期待できる。」	CO ₂ 量については試算の結果、苛性ソーダのカーボンフットプリントの回避が最大の課題であることを確認しました。コストについては前述の通り副生物の他産業への展開が極めて重要であることから、副生物を利活用できるプロセスの最適化を今後進めていきたいと考えています。
採択時コメント「CO2 削減に向けた社会実装を考慮した興味深い提案であると思われる。沖縄の企業との連携だけでなく広く連携企業を見つけ、社会実装に向けた安全で経済性を考慮したスケールアップに努めてほしい。」	社会実装においては、富山高専学生が提案した「エシカルプロセス」の概念に基づく、脱炭素を標榜する異業種連携が極めて重要であることが見いだされたことから、これらを立証する研究を展開したいと考えています。
採択時コメント「社会実装までを視野に入れた研究であるが、LCA 的観点からの評価も必要である。」	展示会出展などでマッチングの検討を進めてきました。折しも他の産業においても脱炭素石灰、廃石膏ボードリサイクルに関する動きを捕捉できたことから、将来的にはこれらとの連携で本研究成果の社会実装を進めていきたいと考えています。
採択時コメント「LCA の評価が甘く、特に、鉱石への適用に際してのスケールアップを考慮すると実現性が難しいのではないかと考える。」	LCAの評価については、既往の石灰製造プラントのフォアグラウンドデータの獲得、苛性ソーダのカーボンフットプリントを考慮して検討を進めてきました。低濃度アルカリの利活用については洗びんやPETリサイクルから発生する未利用資源への展開が期待されていることから、実現できるところから実装に向けた検討を進めていく予定です。
採択時コメント「非エネルギー起源CO2 について排出フリーの消石灰製造工程を構築し、製造工程に投入するエネルギーも削減する提案と思われる。排出削減インパクトが全体として多くないことが課題と思われるほか、ネガティブエミッションにはなっていないと思われる。」	消石灰までの製造においては、ネガティブエミッションにはなっていないことは事実ですが、大気中の二酸化炭素を用いて炭酸カルシウムまで合成すると、LCA的評価においてネガティブカーボンまでフットプリントを削減できる可能性があることを研究終了後の検討で見いだししており、継続して取り組んでいきたいと考えています。