

課題番号：2MF-2202

体系的番号：JPMEEERF20222M02

課題名：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

課題代表名：福村卓也

課題代表機関名：一関工業高等専門学校

研究実施期間：2022年4月～2024年3月

研究体制：

サブテーマ1 福村卓也(一関工業高等専門学校 未来創造工学科 教授)

サブテーマ2 袋布昌幹(富山高等専門学校 物質化学工学科 教授)

1. はじめに（研究背景等）

①大気中CO₂濃度の増加による地球温暖化問題（気候変動問題）

産業を支える重要な化学物質である生石灰(CaO)(年間約600万～700万トン生産※¹)は鉱山由来石灰(CaCO₃)を加熱焼成して得られるが、その際CaOと同等程度のCO₂が発生しその対策技術の開発が今後重要となる

②カルシウム系廃棄物の問題

廃棄貝殻(CaCO₃)や廃石膏(CaSO₄・2H₂O)などの廃棄物処理が問題となっている
→これらをCa系化学原料としたサーキュラーエコノミーシステムの確立が問題解決につながる
(我が国の貝殻(ホタテ、牡蠣)年間発生量は約30万トン※²、廃石膏の年間発生量は約100万トン以上※³)

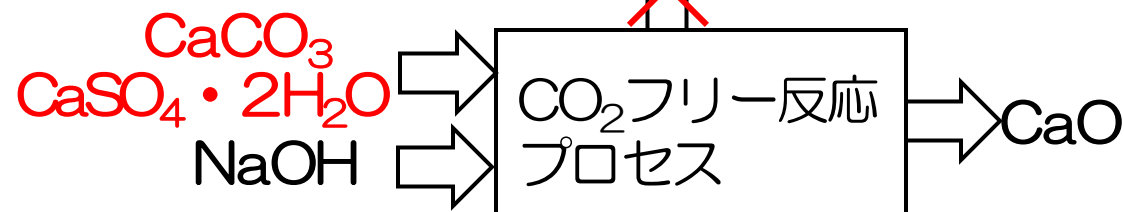
③沖縄県にある浄水場の硬水軟水化工程で発生する浄水ペレットの用途開発

沖縄県北谷浄水場の硬水軟水化工程で発生する浄水ペレット(主成分CaCO₃)は年間約1500トン※⁴発生している
→ペレットを鉱山由来CaCO₃の代替材料とすれば地域資源循環システムが構築できる

原料からのCO₂発生がないという意味

CO₂
↑
X
↑

右図のようなCO₂フリー反応プロセスは上記の問題を解決し、世界的にも強いインパクトがあると確信する



※1：環境省資料、

https://www.env.go.jp/earth/ondanka/ghg-mrv/methodology/material/methodology_2A2.pdf

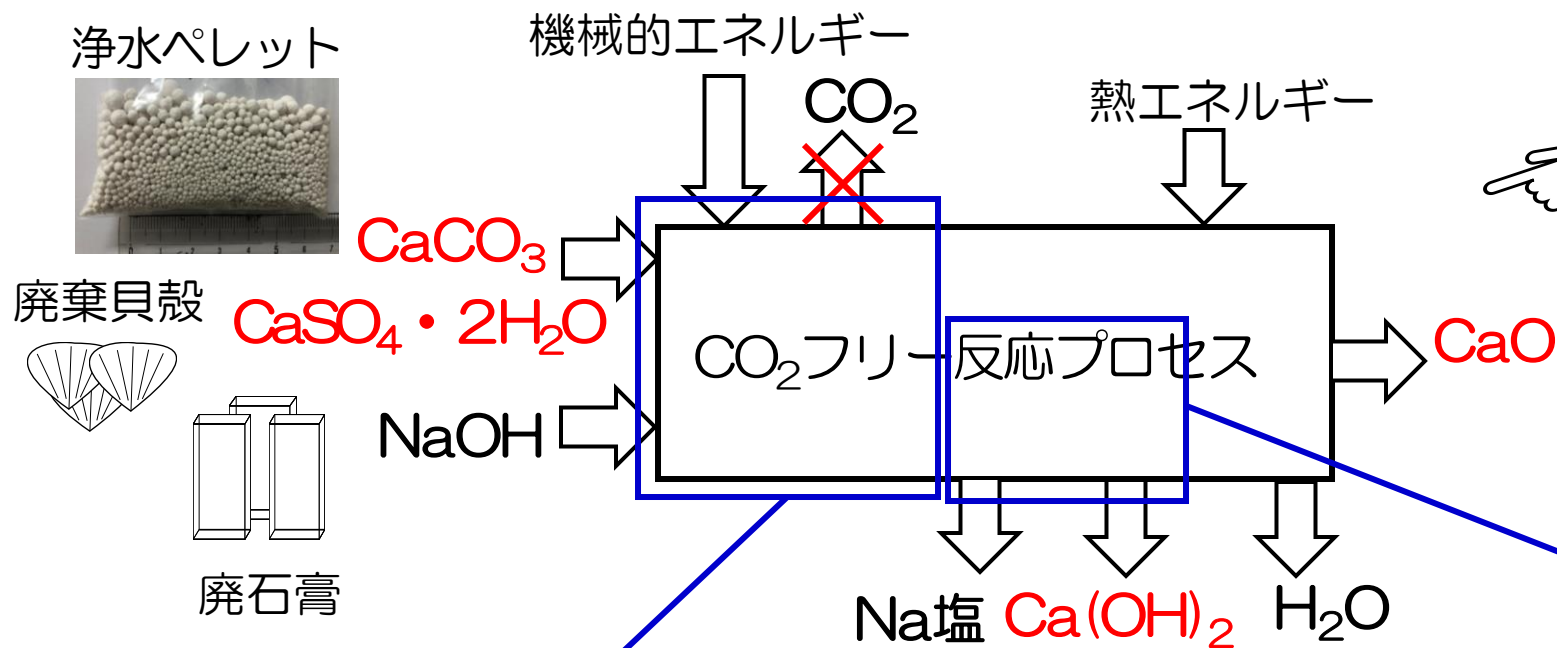
※2：環境省資料(漁業系廃棄物処理ガイドライン(改訂))、

http://www.env.go.jp/recycle/post_55/mat01_1-1-1.pdf

※3：(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)

※4：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

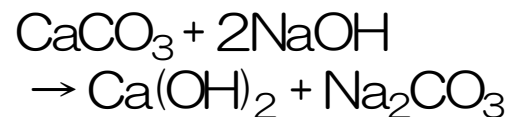
2. 研究開発目的



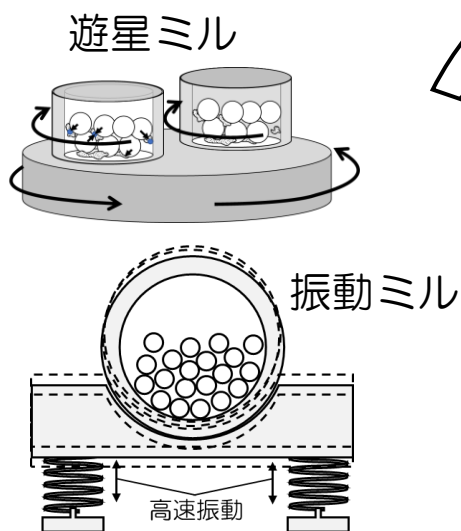
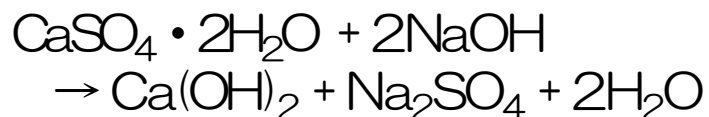
地球環境問題の解決と地域未利用資源(浄水ペレット、廃棄貝殻(CaCO₃)、廃石膏(CaSO₄ · 2H₂O))の循環システムの構築を目的として、従来の高温加熱処理に替わり機械的エネルギーと低温加熱処理を組み合わせたCO₂を排出しない新たなハイブリッドエネルギー型生石灰製造プロセスを構築する

メカノケミカル反応プロセス

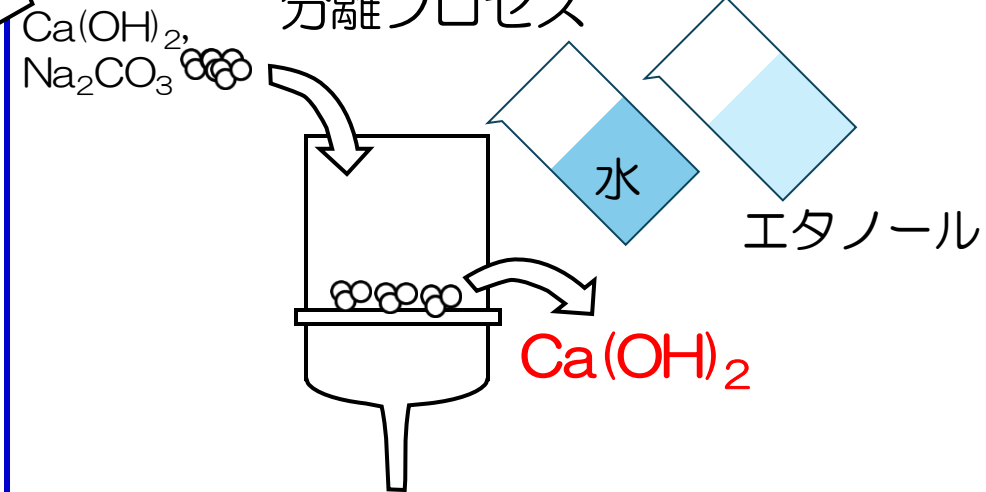
○浄水ペレット、廃棄貝殻等の処理



○廃石膏の処理



分離プロセス



3. 研究目標及び研究計画

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。

3. 研究目標及び研究計画

サブテーマ1の研究計画

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。

- 目標1-1：試薬 CaCO_3 と浄水ペレットを原料として、高エネルギー付加が可能な遊星ミルとコンバージミルを用いたメカノケミカル反応実験を実施し、メカノケミカル反応に及ぼす各種操作因子の影響を明らかにする。(2022年度)
- 目標1-2：メカノケミカル反応後の Na_2CO_3 除去のための最適洗浄条件を決定する。(2022、2023年度)
- 目標1-3：研究協力機関と連携して、浄水ペレットの反応性、粉碎特性ならびに生成した粉末のハンドリング性に関する知見を獲得する。(2022、2023年度)
- 目標1-4：浄水ペレットおよび廃石膏を原料として、量産処理に適した振動ミルを用いたメカノケミカル反応実験を実施し、社会実装を展開する上で必要となる知見(反応性、粉体ハンドリング性等)を獲得する。(2023年度)
- 目標1-5：研究協力機関と連携して、浄水ペレット由来生石灰の工業プラントへの適用を検証する。(2023年度)

3. 研究目標及び研究計画

サブテーマ2の研究計画

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CO₂削減効果を明らかにする。

目標2-1：試薬CaSO₄・2H₂Oと廃石膏を原料として、高エネルギー付加が可能な遊星ミルとコンバージミルを用いた種々の基礎実験を実施し、メカノケミカル反応に及ぼす各種操作因子の影響を明らかにする。(2022年度)

目標2-2：廃石膏中不純物(フッ素等)がメカノケミカル反応に及ぼす影響を把握する。(2022、2023年度)

目標2-3：本研究で得られる消石灰および生石灰のCO₂発生量をLCAにより評価する。(2022、2023年度)

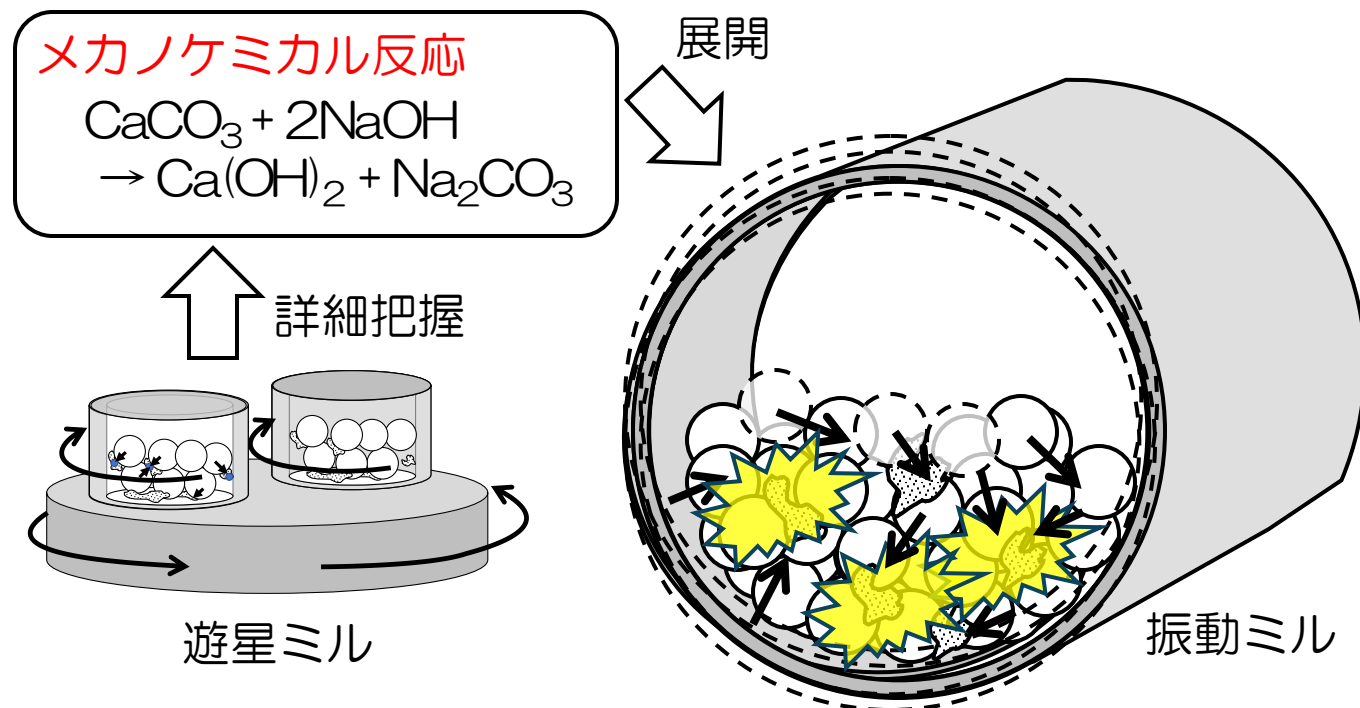
目標2-4：浄水ペレットおよび廃石膏を原料とした振動ミルの実験結果を基に、提案プロセスの経済性評価を行う。(2023年度)

目標2-5：本研究による生石灰製造プロセスで得られる環境的効果について、LCAなどの手法により評価する。(2022、2023年度)

4. 研究開発内容

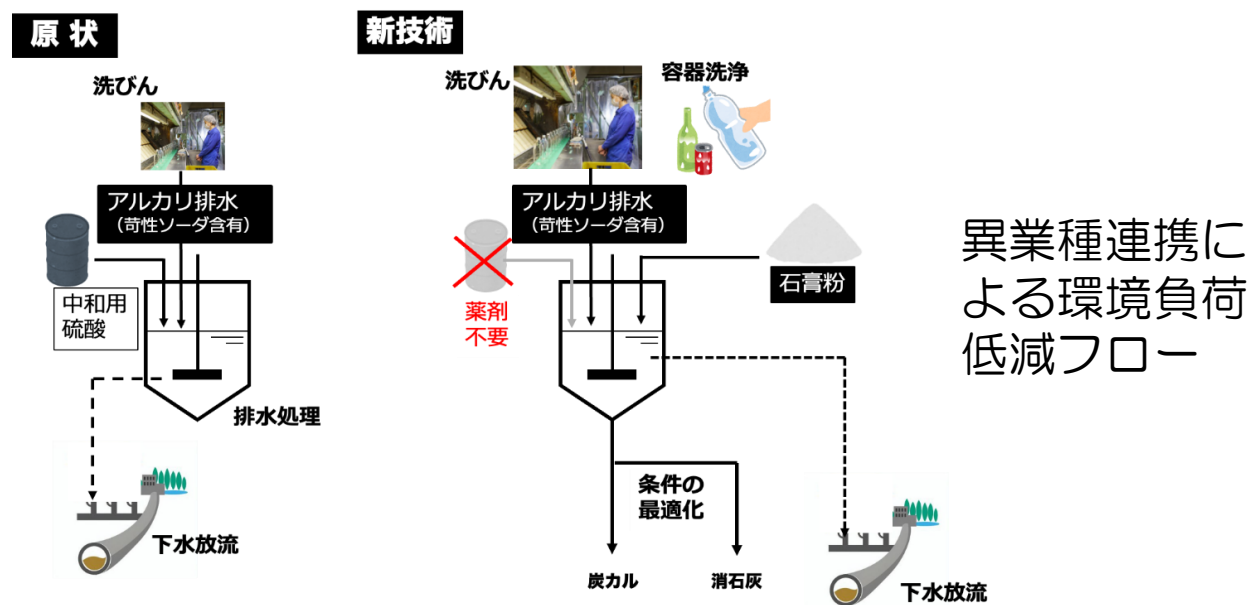
サブテーマ1の開発内容

- ✓ 小型で高エネルギー付加可能な遊星ミルを用いてメカノケミカル反応の挙動の特徴を把握
- ✓ メカノケミカル反応生成物の適切な分離操作の把握
- ✓ 振動ミルを用いて目的生成物を得るための方法の確立



サブテーマ2の開発内容

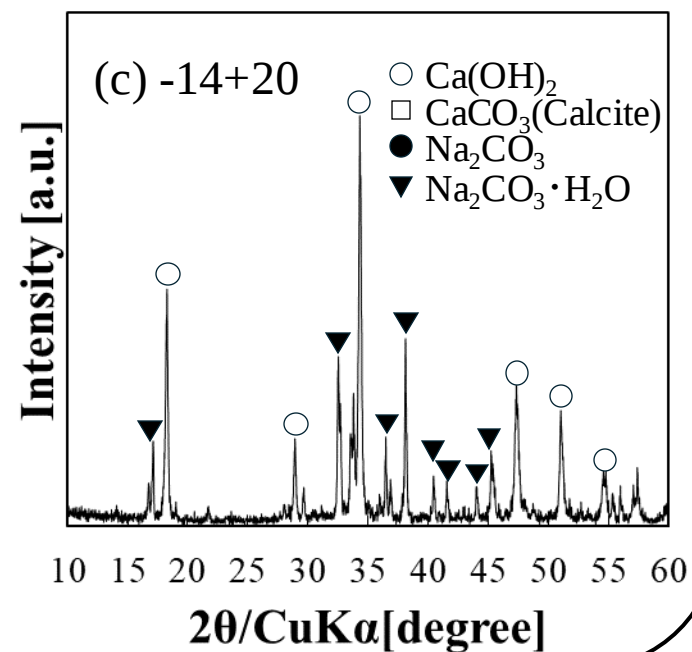
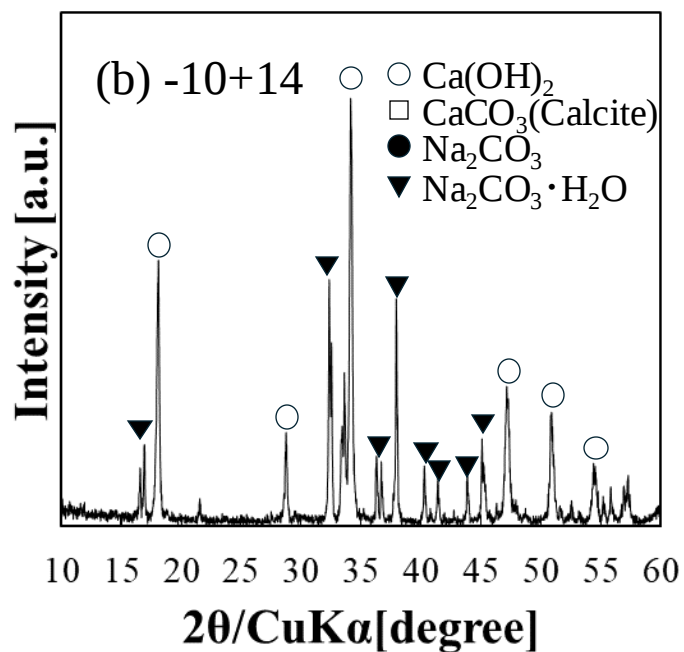
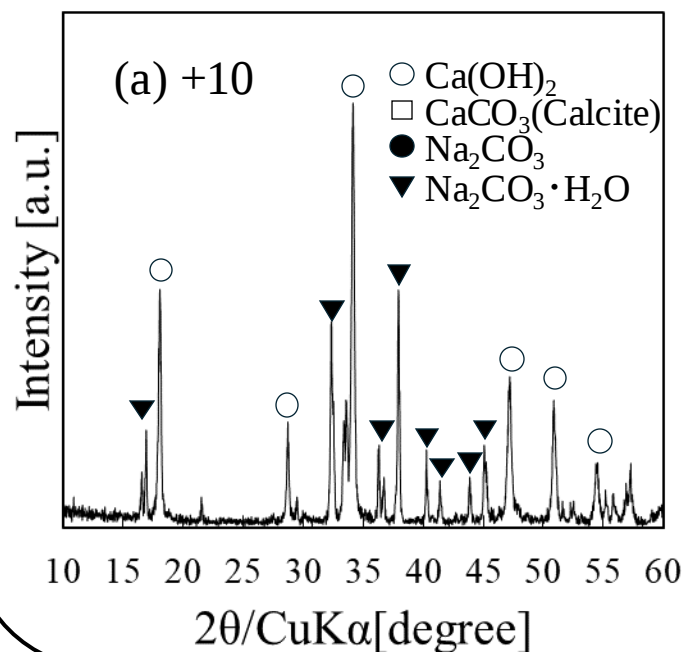
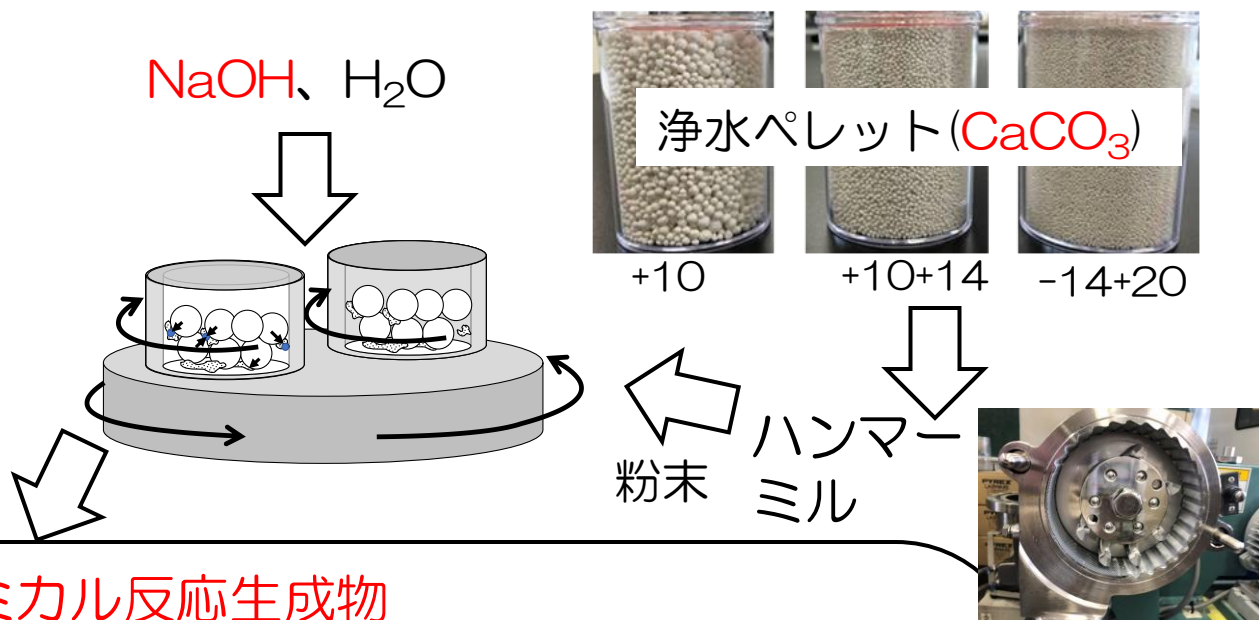
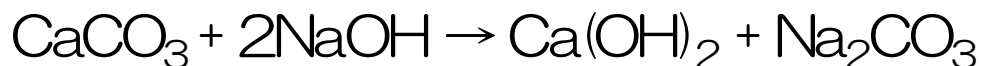
- ✓ 石膏を用いた脱炭素型石灰合成条件の最適化
- ✓ 石膏を用いた脱炭素型石灰合成におよぼす石膏中不純物の影響の調査
- ✓ 研究成果の環境・経済面での評価とその対策



5. 結果及び考察

サブテーマ1の結果(反応の詳細の把握)

異なる粒度の浄水ペレットでもハンマーミルで微粉末化することで、試薬 CaCO_3 と同様に反応が完全に行進

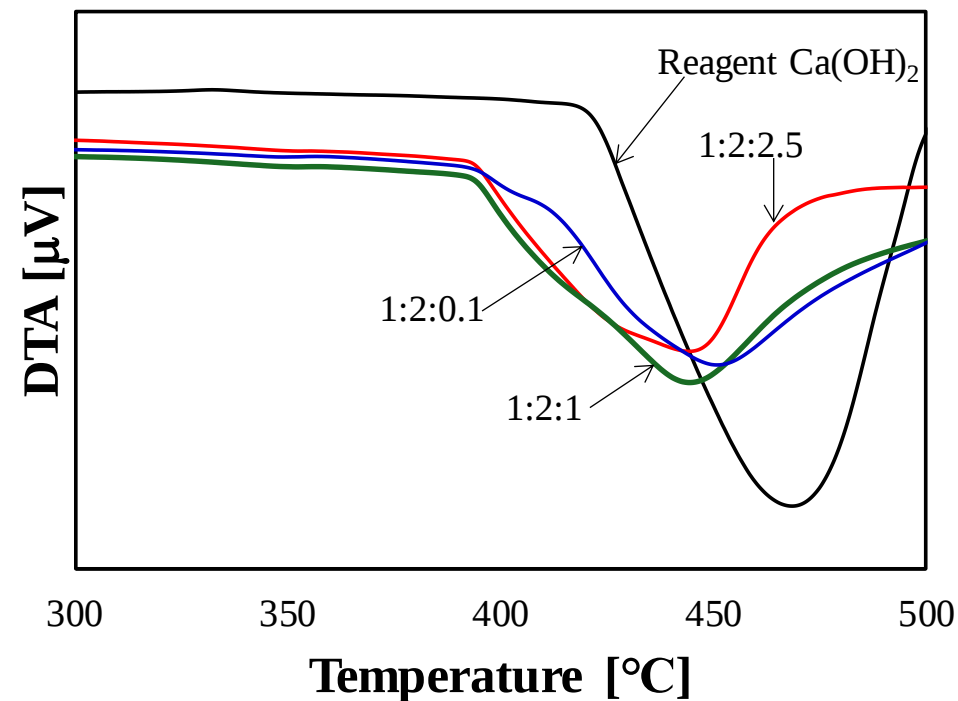
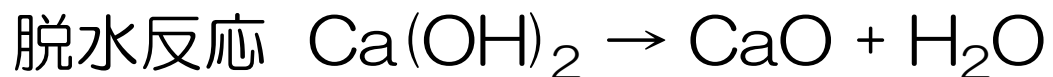


5. 結果及び考察

サブテーマ1の結果(反応の詳細の把握)

メカノケミカル反応で生成した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の脱水ピーク温度は試薬 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ よりも 20°C 以上も低下(全体目標を達成)

→ 生石灰(CaO)の合成にコスト面で有利になる可能性



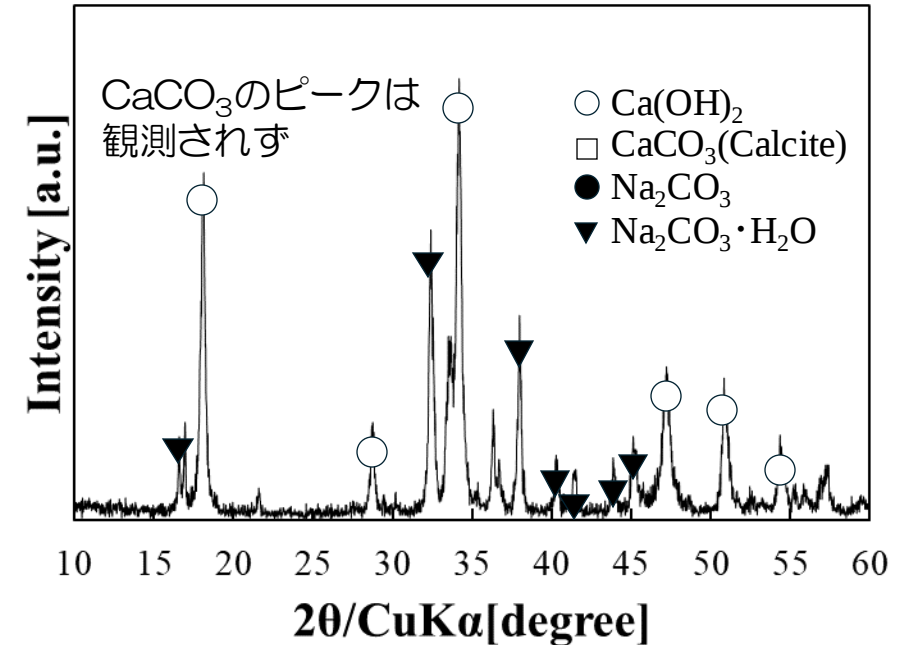
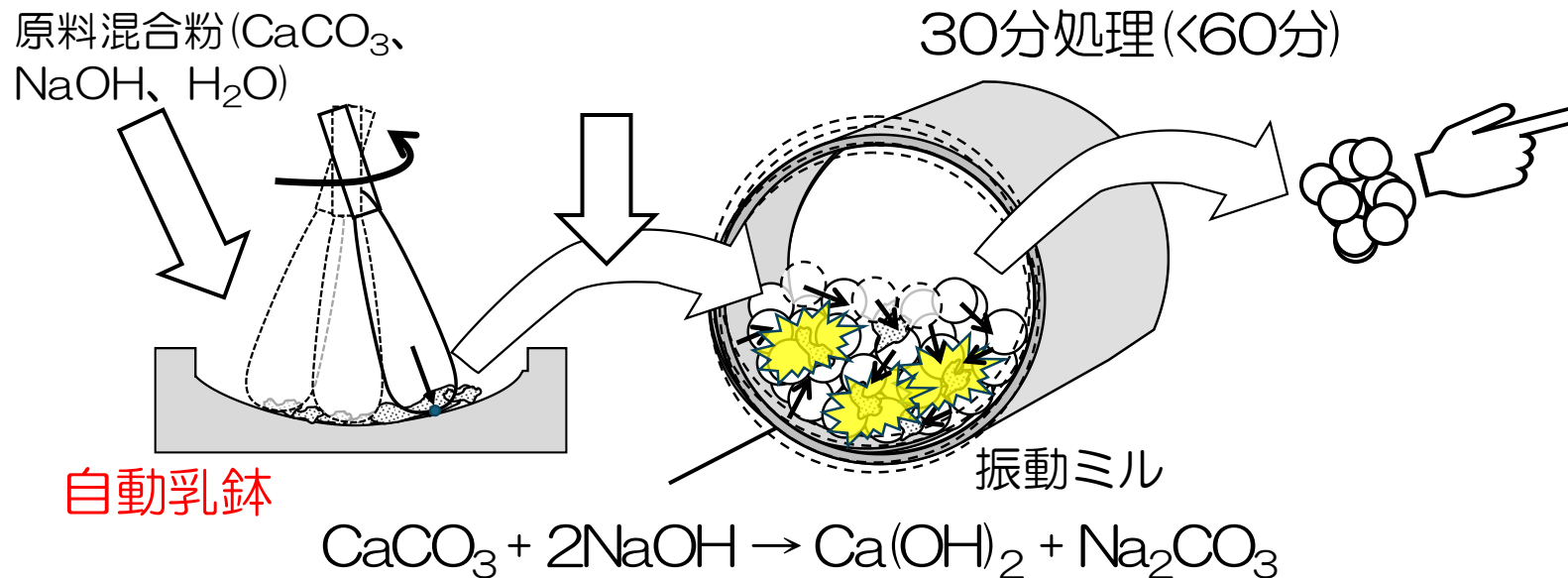
全体目標

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。

5. 結果及び考察

サブテーマ1の結果(振動ミルを用いたプロセス)

- ✓ 自動乳鉢処理を前処理とすることで、振動ミルを用いた30分ミリング処理により CaCO_3 を完全に Ca(OH)_2 化
- ✓ Ca(OH)_2 の分離達成(全体目標を達成)



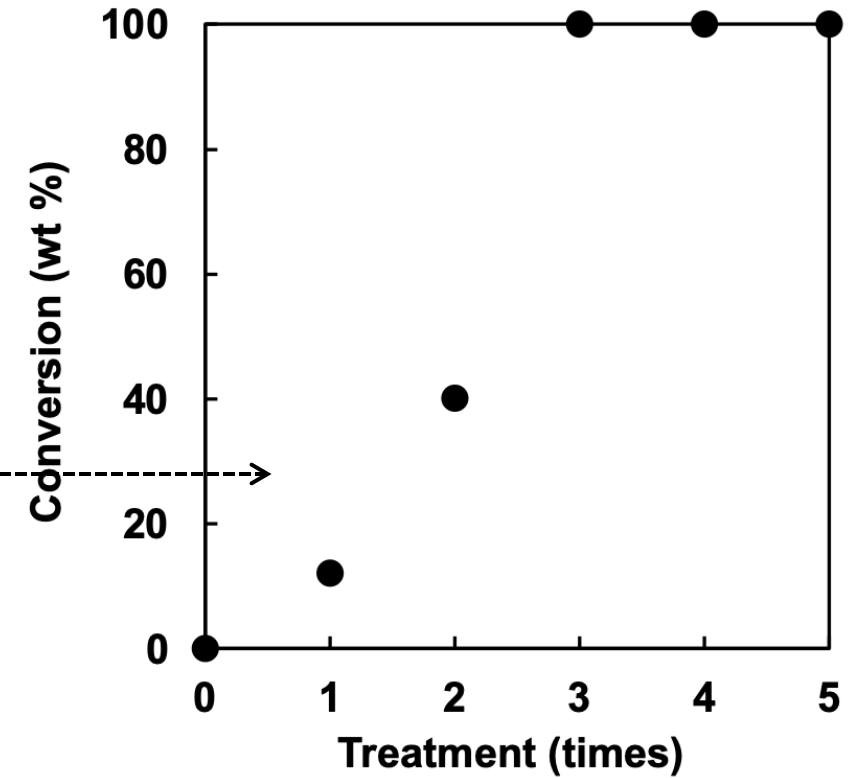
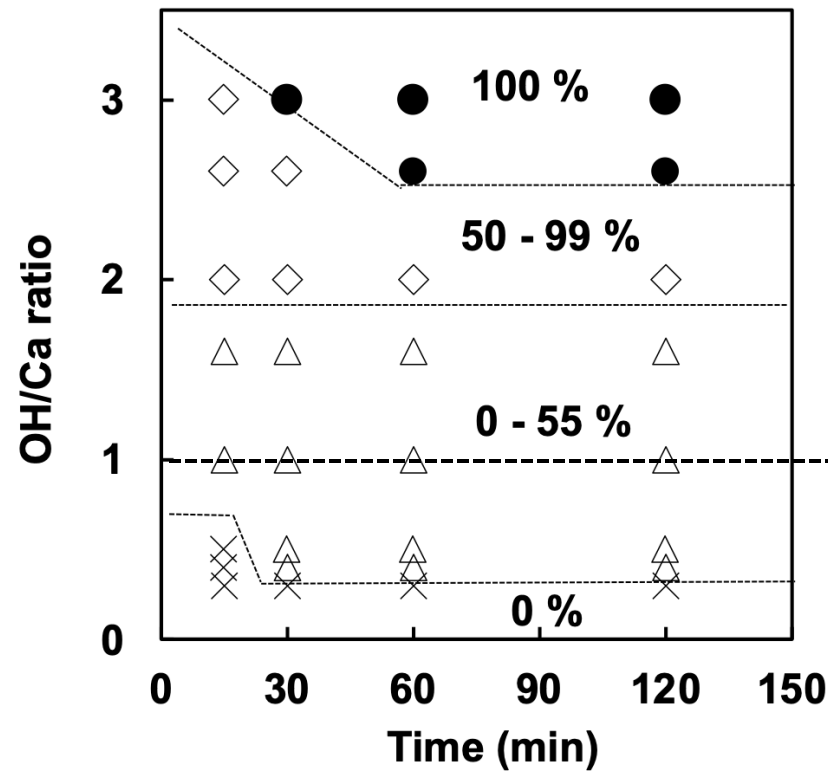
全体目標

粉碎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。

5. 結果及び考察

サブテーマ2の結果(石膏を用いた脱炭素石灰合成条件の最適化)

NaOH 濃度		OH/Ca ratio
mol/L	w/v%	
0.0854	0.342	0.3
0.114	0.456	0.4
0.142	0.569	0.5
0.285	1.14	1.0
0.455	1.82	1.6
0.570	2.28	2.0
0.740	2.96	2.6
0.854	3.42	3.0



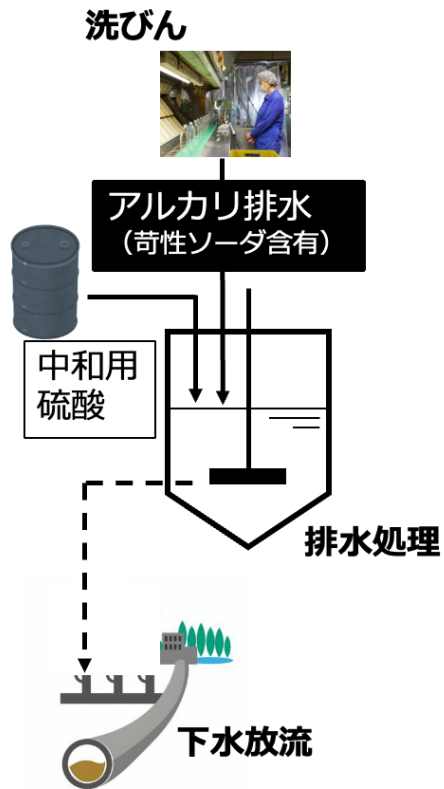
1%以下のNaOHを含むアルカリ排水からでも石膏から消石灰を得ることができる条件を見いだした。

繰り返し処理により、低濃度NaOH排水でも、石膏の全量を石灰化できることを見いだした

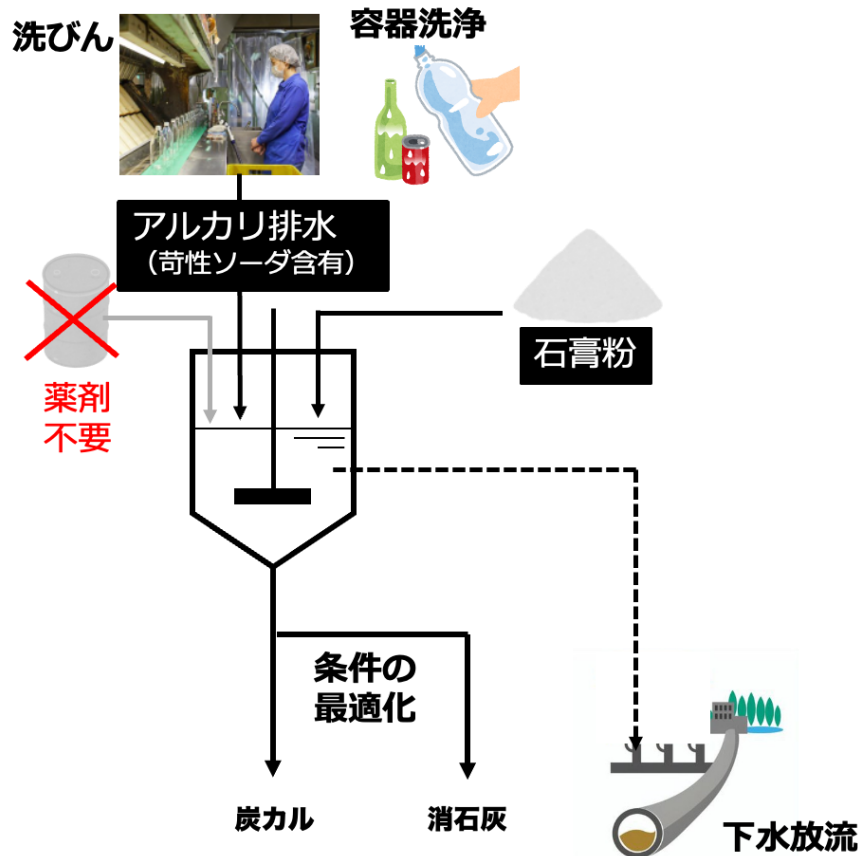
5. 結果及び考察

サブテーマ2の結果(石膏を用いた脱炭素石灰合成条件の最適化)

原 状



新技術



現在、安価な硫酸で中和されている

- ・リターナブルびん洗浄排水
- ・PET樹脂の再生時の洗浄排水
- ・金属の表面処理で発生する排水

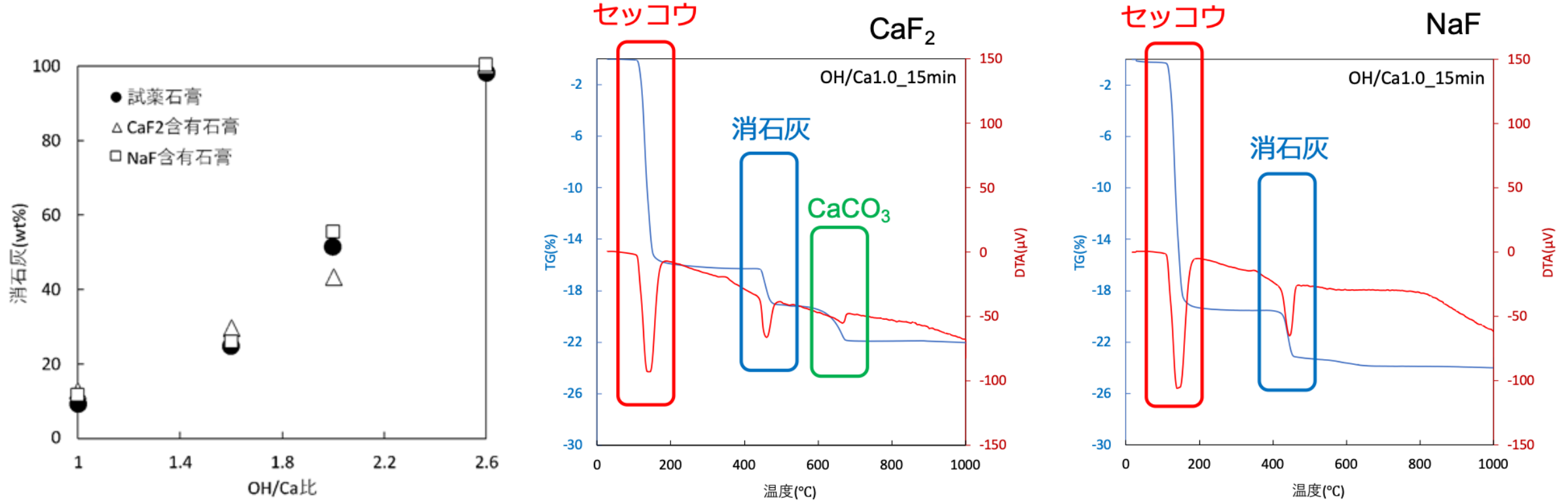
などの低濃度アルカリを消石灰へとアップグレードリサイクル可能

・石灰石に依存しない脱炭素石灰の獲得
にくわえて

- ・廃石膏ボードのリサイクル
- ・アルカリ排水処理の高付加価値化などの異業種への展開が可能

5. 結果及び考察

サブテーマ2の結果(石膏中不純物が石灰合成に及ぼす影響の検討)

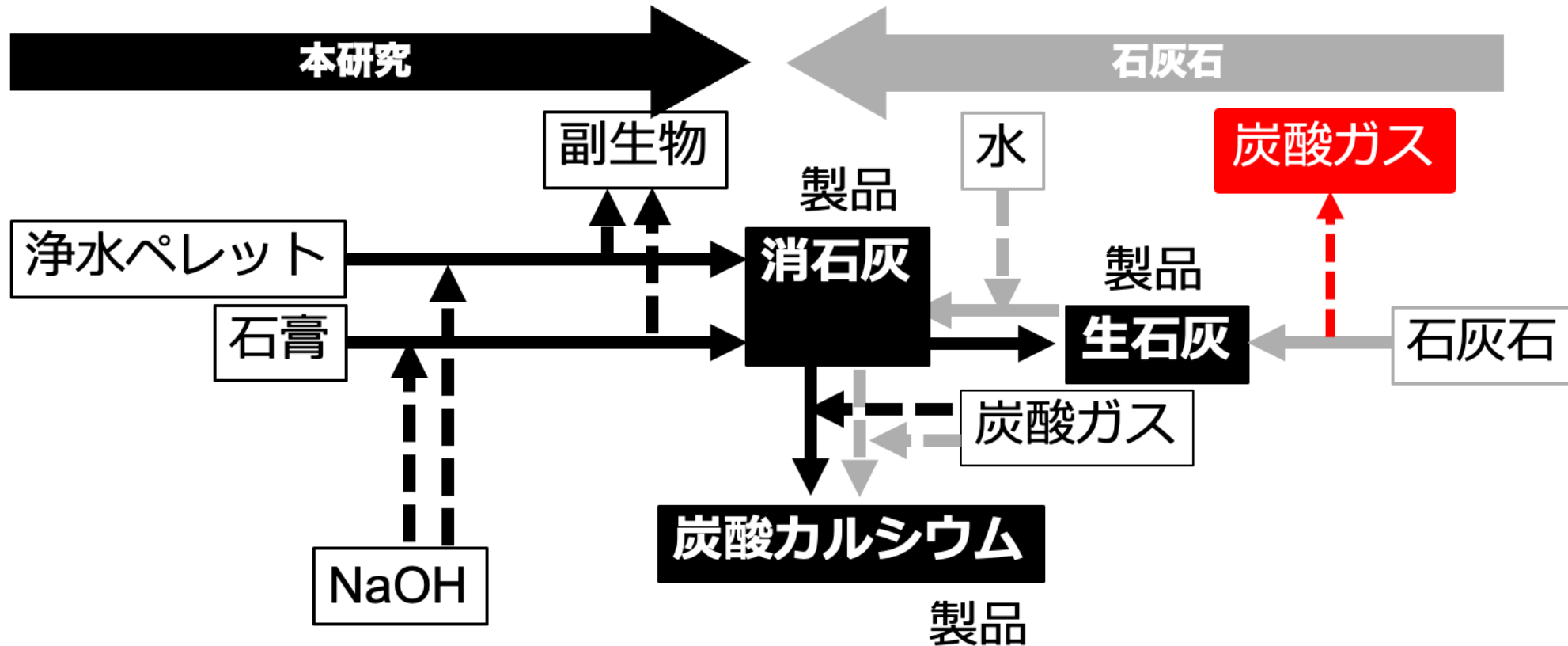


代表的な不純物であるフッ素化合物は石灰化効率に影響は与えない

石膏中に難溶性のフッ素化合物が存在していると、得られた消石灰の一部が大気中の二酸化炭素と速やかに反応・転化
→消石灰の反応性に石膏中フッ素が寄与？

5. 結果及び考察

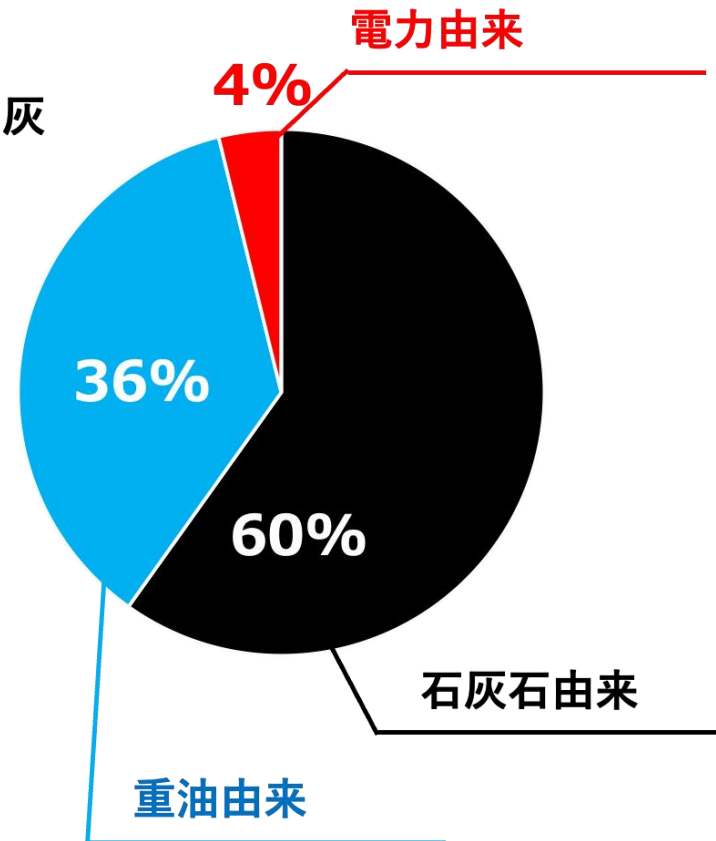
サブテーマ2の結果(石膏中不純物が石灰合成に及ぼす影響の検討)



- 石灰石に依存した石灰製造プロセスのCO2発生量を，実プラントでのフォアグラウンドデータ取得による解析
- 浄水ペレットや廃石膏ボードから石灰を獲得するプロセスのカーボンフットプリントのLCAによる評価
- 得られた成果を踏まえた，社会実装の課題，それを解決できる戦略の立案

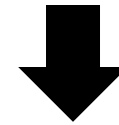
5. 結果及び考察

サブテーマ2の結果(石灰石から石灰製造時のCO₂発生量の評価)



CO₂発生量の6割は石灰石に含まれている炭酸由来

- Negative Carbon 石灰石の利用
- 室温合成プロセスの利用

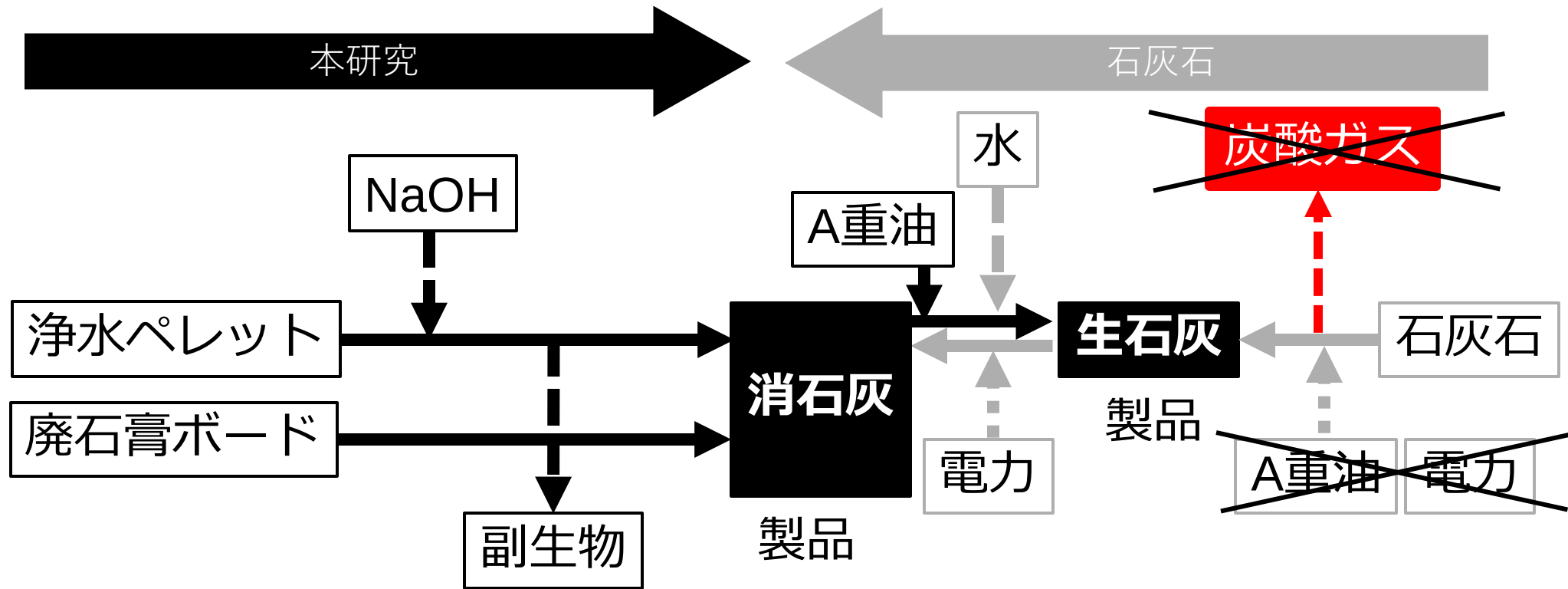


石灰製造の脱炭素化に貢献できる可能性

小規模な石灰工場を対象として、石灰石を原料とした石灰製品製造時のカーボンフットプリントを算定した結果、製品1トンあたり1.2トンのCO₂が発生

5. 結果及び考察

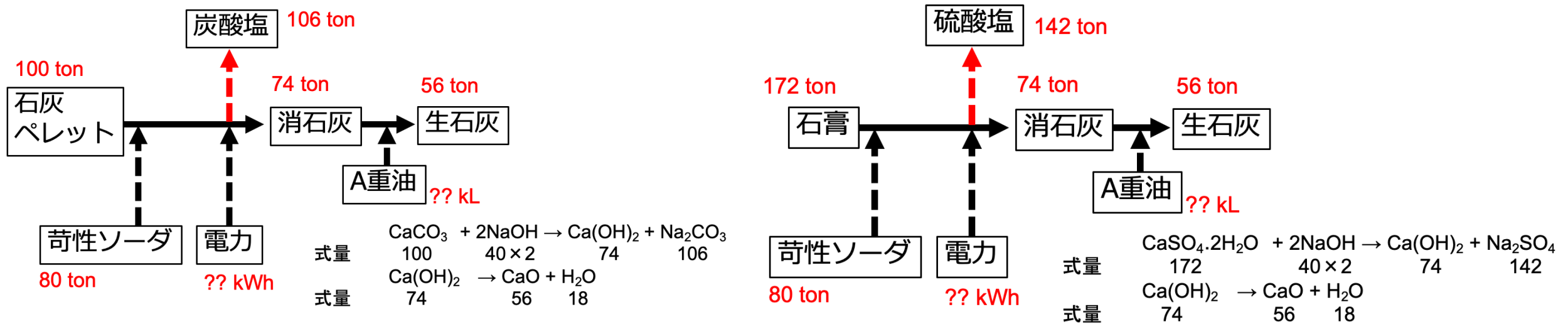
サブテーマ2の結果(未利用カルシウム資源を用いた際のカーボンフットプリント評価)



浄水ペレット，廃石膏ボードから消石灰を得る際に大きな課題となるのはNaOH（苛性ソーダ）のカーボンフットプリント→既往の石灰石焼成プロセスと比較

5. 結果及び考察

サブテーマ2の結果(未利用カルシウム資源を用いた際のカーボンフットプリント評価)



消石灰1トン製造時の苛性ソーダ量は1.08トン

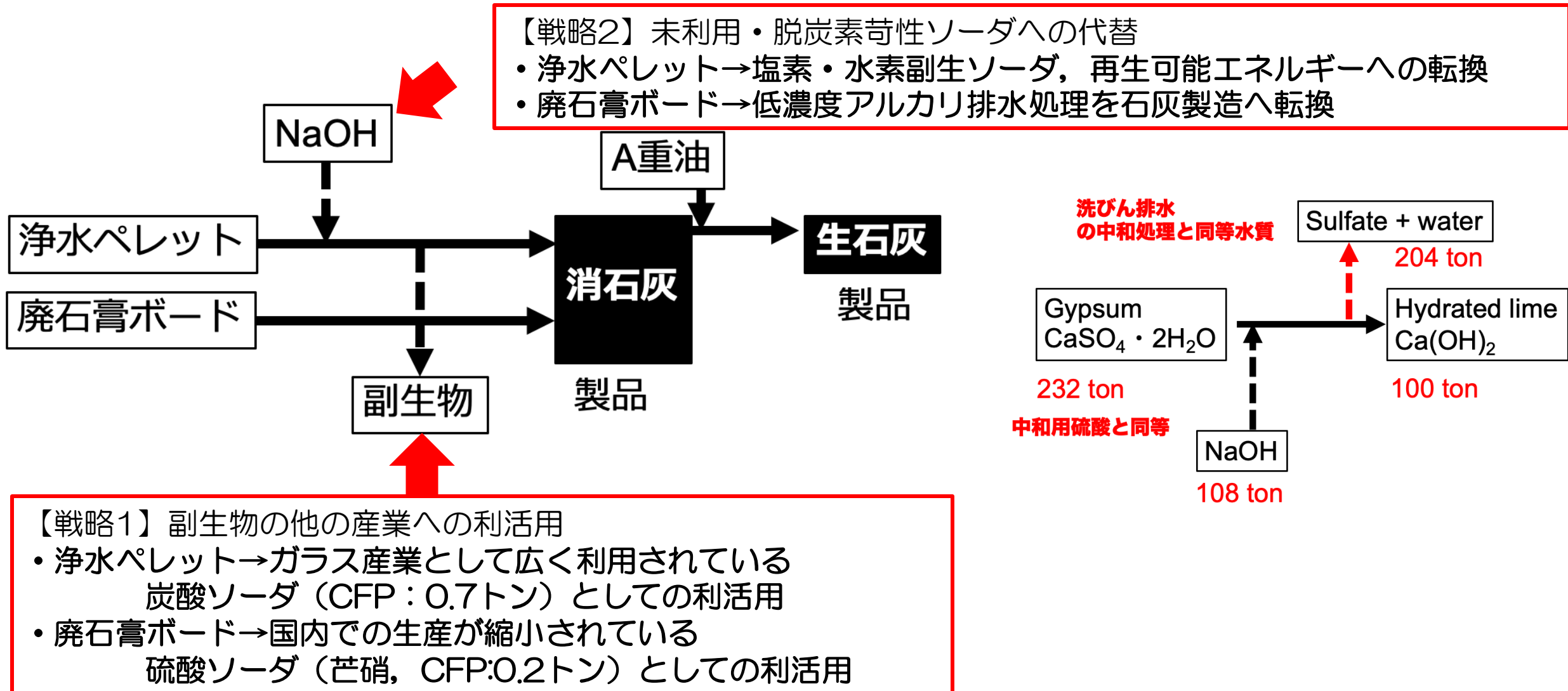
→消石灰1トンを製造する際に副生するCO2量は1.23トン, 生石灰においては1.63トン

【課題】

現状では苛性ソーダのカーボンフットプリントにより, 石灰石からの石灰製造よりカーボンフットプリントが大きくなる

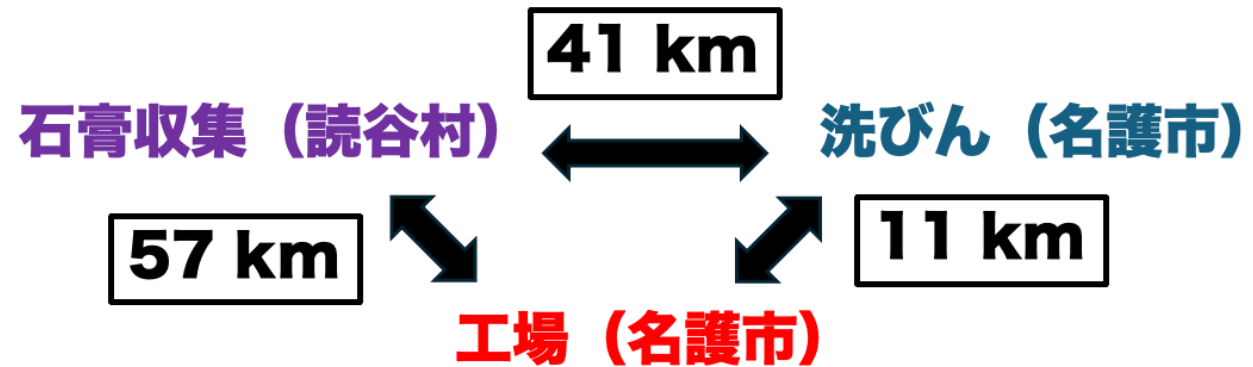
5. 結果及び考察

サブテーマ2の結果(未利用カルシウム資源を用い脱炭素石灰製造のための戦略)



5. 結果及び考察

サブテーマ2の結果(未利用カルシウム資源を用い脱炭素石灰製造のための戦略)

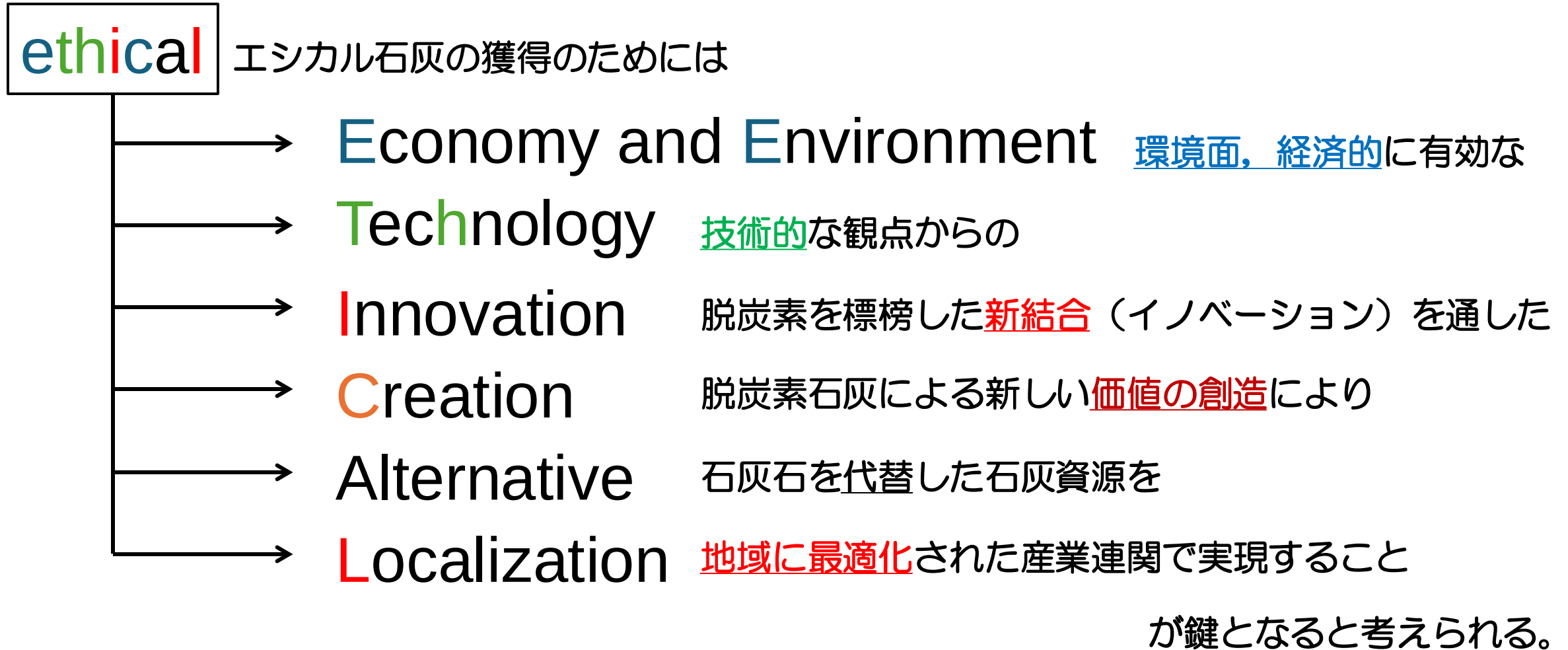


輸送に伴うカーボンフットプリントの評価の結果、
未利用アルカリが発生するサイト（本事例では洗びん）での
石灰製造がもっともCFPが低い結果になった

脱炭素を標榜した，異業種連携が社会実装の重要な条件

5. 結果及び考察

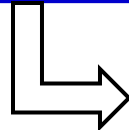
サブテーマ2の結果(未利用カルシウム資源を用い脱炭素石灰製造のための戦略)



6. 目標の達成状況と環境政策等への貢献

(1) 達成状況

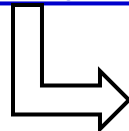
サブテーマ1：目標どおりの成果をあげた

根拠 

- ✓ 反応生成物を分離する条件を確立
- ✓ 振動ミルを用いて60分以内で CaCO_3 を完全消石灰化

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：目標どおりの成果をあげた

根拠 

- ✓ 30分以内で石膏と未利用アルカリを用いた石灰合成条件を確立
- ✓ 社会実装に向けた経済・環境面で有利な脱炭素シナリオを提示

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。

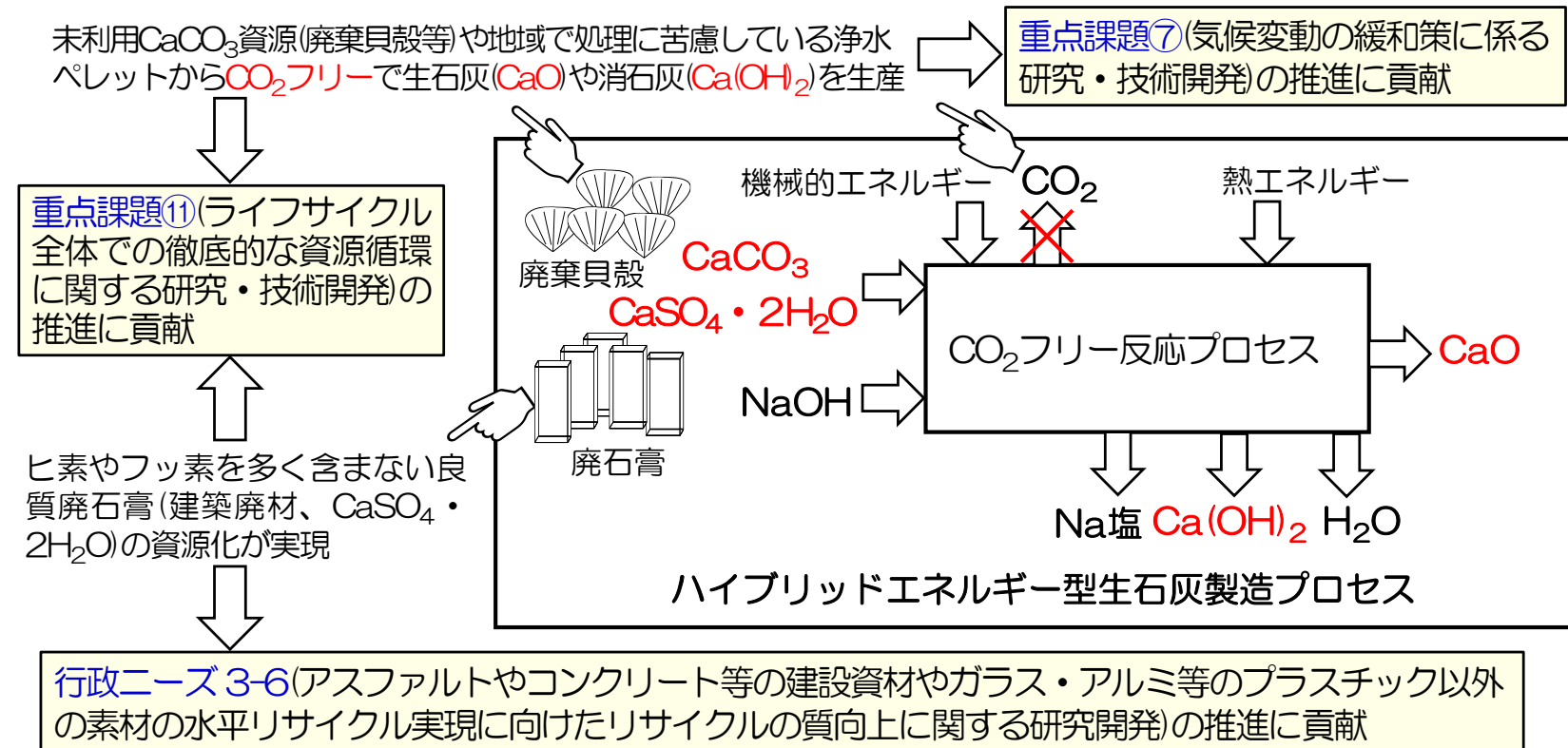
6. 目標の達成状況と環境政策等への貢献

(2) 環境政策等への貢献

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。

期待される効果等

- ✓ 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(カーボンクレジット)
- ✓ 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
- ✓ ゴミ焼却状での酸性ガス吸収剤としての利用



7. 研究成果の発表状況

2022年度から2023年度の成果

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

主な成果

○査読付き論文

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 “, J. Soc. Inorg. Mater., Japan, 30, 53-57 (2023) (総説)

○口頭発表（国際学会等・査読付き）

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)

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

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）

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

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

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

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

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