

スラグからの炭酸カルシウム成長メカニズム検討とスラグによる二酸化炭素その場固定法の開発

研究代表者 山口大学工学部 助教授 小松 隆一

1. はじめに

近年地球規模で環境問題が大きな問題となっている。その中でも、地球温暖化問題における二酸化炭素については、国際的なレベルで排出の抑制に向けた取り組みが行われており、日本では 2008—2012 年の間に 6%削減を目標にしている。[1] 地球温暖化の原因とされているものは、地球上にわずか 0.04%程度しかない温室効果ガスである。この温室効果ガスには二酸化炭素、メタン、一酸化炭素、ハイドロフルオロカーボン、パーフルオロカーボン、六フッ化硫黄等であるが、このうち二酸化炭素とメタンが主要な温室効果ガスである。

産業革命以前は約 280ppm 程度で推移していた大気中の二酸化炭素濃度は、その後急速に増加し始めた。現在の二酸化炭素濃度は約 380ppm に達し、年間 1.5ppm で増加し続けている。気象庁は 2100 年ごろには世界全体で平均気温がおよそ 2.5℃上昇するという地球温暖化予測を発表した。また平均海面が最大約 1m 上昇し、豪雨・渇水等の異常気象、生態系の破壊、伝染病の拡大等の現象が予想されている。

温室効果ガスとして二酸化炭素が最も注目されている理由として、次の事が挙げられる。第一に、温室効果ガスの中で二酸化炭素の量が最も多く温暖化への寄与率がもっと大きいということ。第二にその他の温室効果ガスは若干のエネルギーの犠牲を覚悟すれば回収除去が可能で、人為的に無害な物質に変換あるいはその有効利用が可能であるが、二酸化炭素はこれらの事に大きなエネルギーを要し、また困難であると言われており、結局どこかに押し込むか吸収固定に頼らなければならないからである。

二酸化炭素の発生は、75%は家庭や自動車などの分散発生源からのもので、工場や発電所などの産業分野の集中発生源からの発生量全体の約 25%程度である。大気中に拡散して濃度が低下する分散発生源からの二酸化炭素については、現在の技術では人為的に効率的に回収、濃縮することは難しく、まず省エネルギー、新技術の開発等の検討が必要である。また光合成や海洋吸収など陸や海の生態系が本来持っている固定作用を活用することも重要である。一方製鉄所、火力発電所及びセメント工場などの固定発生源からの二酸化炭素は、発生時の二酸化炭素濃度が高いので、大気中に拡散してしまう前に、その場で効率的に分離・回収し、貯蔵あるいは再利用できる可能性が高い。非常に効率的な、即ち新たなエネルギーの投入を最小限に抑えて二酸化炭素が回収出来れば、将来的に導入されることが議論されている炭素税についてもその影響を低減出来る。

固定回収技術として、ゼオライトや活性炭などの吸着剤を用いた物理的吸収法、モノエタノール

アミンなどのアルカリ性吸収液などの化学反応を利用する化学吸収法、膜分離法、蒸留法等が研究され、固定化技術として、地中の帯水層に封じ込める方法、海底へ投棄貯蔵する方法、炭酸塩にする方法等が研究されている。

一方、鉄鋼を生産する際に副生成物としてスラグが生成される。鉄鋼スラグには、高炉で鉄鉱石から銑鉄を生産するときに生成される高炉スラグと、転炉で銑鉄から鋼を生成するときに生成される転炉スラグがある。高炉スラグはさらに自然放冷と適度の散水によって冷却され結晶質の徐冷スラグと、加圧水によって急激に冷やされガラス質の水砕スラグに分けられる。ドイツでは100年前にこれらのスラグを型枠に入れて CO_2 を導入することで、硬化体を作製し利用した。この硬化体を調べると、スラグ中の Ca と CO_2 が反応し、炭酸カルシウムを生成していることが判った。化学成分は主に CaO , SiO_2 , Al_2O_3 で CaO は 40 重量%以上含まれているので、これらのスラグにより大量の CO_2 固定が出来る可能性がある。鉄鋼生成時の副生成物であるスラグによる二酸化炭素固定が出来れば、効率的な二酸化炭素を排出する工場での、その場での二酸化炭素固定が可能になる。

本研究では、水砕スラグを用いた効率的な二酸化炭素固定法の開発である。また二酸化炭素導入による炭酸カルシウム結晶の成長メカニズム検討も行い、炭酸カルシウムの成長速度を向上させ、効率的な二酸化炭素の固定法についても検討した。

2. 実験

本研究は、水砕スラグを水溶液に溶かしてカルシウムイオンを抽出し、そこに二酸化炭素を送り込み安定した炭酸カルシウムを効率的に生成する条件を検討することである。水砕スラグの溶解度は、アルカリ水溶液中で大きくなる[2]ので、純水に NaOH を添加し、アルカリ水

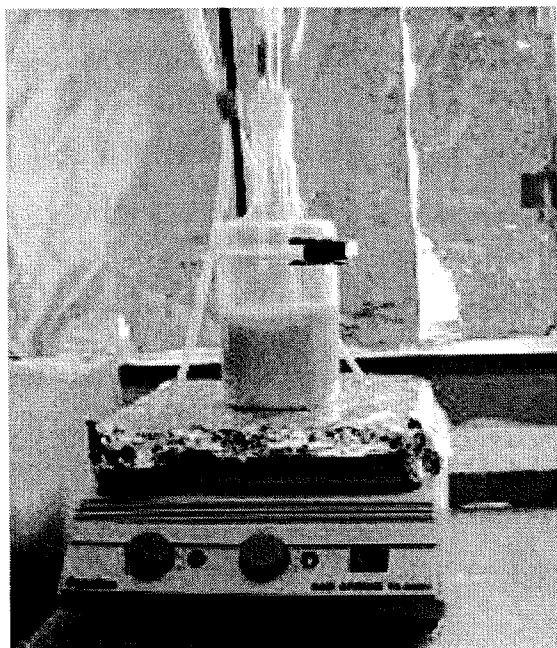


Fig.1 実験装置の写真

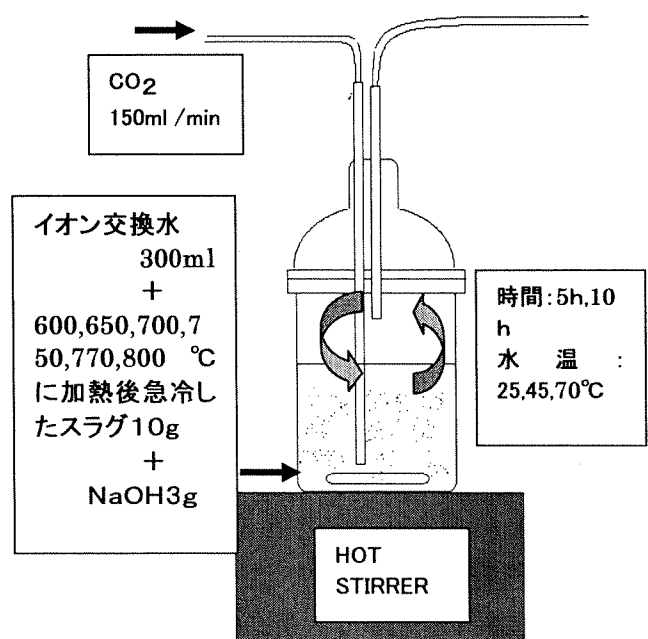


Fig. 2 実験装置の概略図

溶液にして、水砕スラグを加えて、その溶液中に二酸化炭素ガスを送り込んだ。用いた実験装置を Fig.1 に示す。装置の概略図を Fig.2 に示す。具体的な実験条件は、Fig. 2 に示した。実験のパラメータは、水温、ガス流入時間、スラグの前処理温度等である。水砕スラグは殆ど非晶質なので、反応後の生成物は粉末X線回折により同定した。また SEM により反応物の観察を行った。さらに Fig.1 のビーカーは 300ml 用であるが、中量実験として 2000ml のビーカーを用い、スラグ量を 100gにした同様の実験も行った。尚この時はマグネテックステラーで溶液を常に攪拌している。

実験後上澄みを捨て、反応後沈殿物を分離した後、110°Cで乾燥させる。乾燥後 NaOH を取り除くためにイオン交換水で十分にろ過し再度 110°Cで乾燥させる。110°Cで乾燥後二酸化炭素を飛ばすために約3gを白金るつぼに入れ、電気炉を用いて 1000°Cで 2 時間二酸化炭素を飛ばすために加熱し、その前後の重量変化から以下の式で吸収した二酸化炭素の量を調べた。

$$\text{吸収量(\%)}: \left[\frac{\text{焼成前} - \text{焼成後}}{\text{焼成前}} \right] \times 100 \quad \text{---(1)}$$

3. 実験結果と考察

3.1. 反応生成物

水温が25°Cと70°Cで、二酸化炭素ガスを導入する時間を変えた時の生成物の X 線回折結果を図-3と図-4に示す。

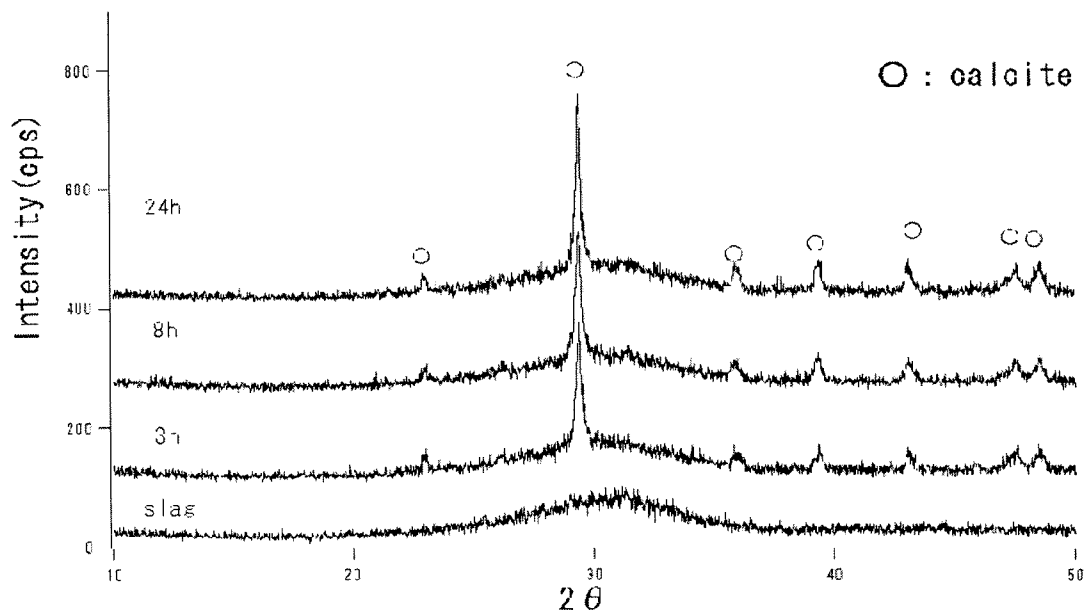


Fig. 3 25°Cでのスラグからの生成物の粉末 X 線回折結果

この生成物の X 線回折結果から、実験開始時には非晶質である水砕スラグだけであるが、反応時間の経過につれて、カルサイトが生成し、その量が増えていっていることがこの図から判った。また40℃での生成物の X 線回折結果は示していないが、25℃の結果と同じカルサイトだけが生成した。カルサイトの生成に関しては、アルカリ溶液中でスラグが徐々に溶けて、スラグからカルシウムイオンが溶液中に移動し、溶液中に溶存している二酸化炭素と反応し、カルサイトが生成したと推定される。

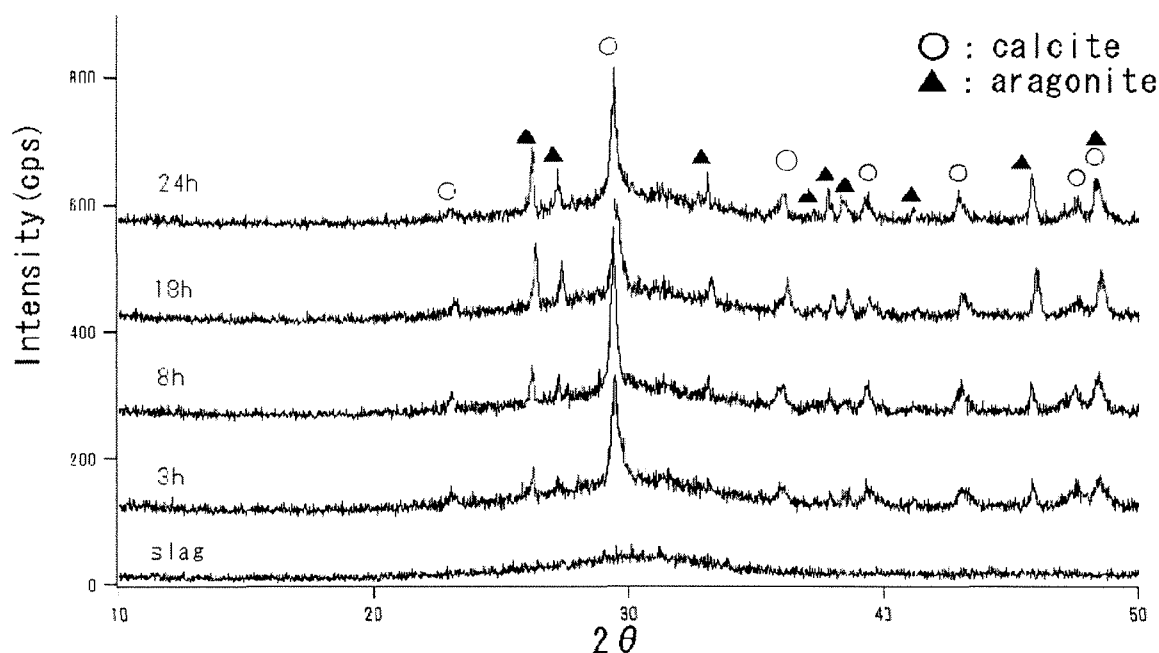


Fig. 4 70℃でのスラグからの生成物の粉末 X 線回折結果

70℃での X 線回折結果から、25, 40℃の結果と異なり、カルサイトだけでなく、カルサイトの組成が同じ(CaCO₃)で結晶構造が異なるアラゴナイト(あられ石)が生成することが判った。相平衡からは、アラゴナイトは高压で出現する相であり、常圧では準安定相であると考えられている。[3] 天然でも 2 枚貝の一部そして真珠は、アラゴナイト構造の CaCO₃ から構成されている。しかしこのアラゴナイトは薄層でたんぱく質の薄いシートが、交互に積層している構造を示し、アラゴナイトの生成にはたんぱく質が関与していると考えられている。[4] 本実験ではたんぱく質のような有機物は介在しないので、真珠のようなバイオミネラリゼーションによるアラゴナイトの生成は考えられない。可能性がある要因としては、水温の違いによるカルサイトとアラゴナイトの成長の起点となる核段階での表面エネルギーの違いが考えられる。[5] 何も無い環境相から結晶が成長する場合、まず最初に核と呼ばれる微小な結晶が出来る。この核は小さいので、そのギブスエネルギーは表面エネルギーに大きく影響される。表面エネルギーが大きいと核は生成できにくくなり(ギブスエネルギーは大きくなる)、小さいと出来やすくなる。水温の違いにより環境相であるアルカリ水溶液の特性が変われば、カルサイト、アラゴナイトの表面エ

エネルギーにも影響し、低温ではアラゴナイトの表面エネルギーは大きくカルサイト核だけが出やすくなり、高温ではアラゴナイトの表面エネルギーが減少し、カルサイト、アラゴナイト核が出来やすくなれば、カルサイト、アラゴナイトの同時晶出も可能になると思われる。

生成相はカルサイトであれアラゴナイトであれ、その組成は炭酸カルシウム(CaCO_3)である。難溶性結晶である炭酸カルシウムの溶解度積(Solubility product)は 2.9×10^{-9} と極く小さく、また溶液中には二酸化炭素は容易に溶けることから推定すると、炭酸カルシウム結晶の成長を律速している可能性のある要因は、スラグから溶液中に溶け出すカルシウム濃度またはカルサイト、アラゴナイト結晶の核生成であると推定出来る。従ってスラグから抽出するカルシウムイオン濃度を如何に上げるか、または溶液中のカルシウム濃度が溶解度積を超えると炭酸カルシウムの核生成が起こる。さらに調べるためにカルシウムイオン濃度を向上させるためにはスラグの熱処理を行い、また核生成を容易にさせるために、スラグと関係なく二酸化炭素が溶液中に溶存していれば炭酸カルシウム結晶を生成する Ca(OH)_2 を添加して同様の実験を行った。X線回折の結果は、アラゴナイト生成はスラグの熱処理、 Ca(OH)_2 の添加と関係なく、水温のみに依存し、図3、4と同じなので省略する。

3. 2. 二酸化炭素の固定量

図5に熱処理しないスラグを用い、 Ca(OH)_2 を添加した条件での水温 45,70°Cでの実験後に、実験で説明した(1)式を用いて求めた二酸化炭素の吸収率を示す。

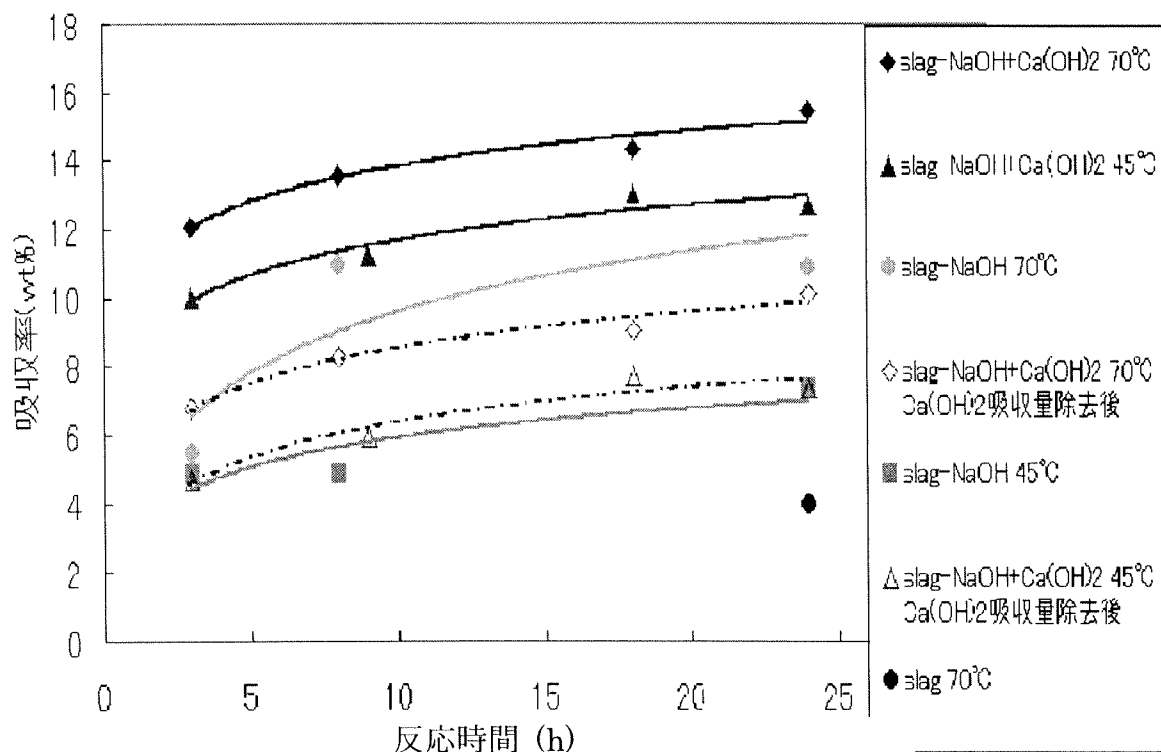


Fig. 5 スラグの重量に対する二酸化炭素の吸収率

図5から、45°Cと70°Cでは70°Cの方がより二酸化炭素を吸収している(炭酸カルシウムを生成している)ことが判る。70°Cの条件、例えば Slag+NaOH で吸収量がばらついてるのは、二酸化炭素を溶液中に送り込むガラス管にしばしばスラグが詰まるといったような実験の誤差によると思われる。また添加の効果については、Ca(OH)₂ も二酸化炭素を吸収し炭酸カルシウムを生成するので、その生成量を添加した Ca(OH)₂ 量から求めて、実験結果から引いた曲線を図中に点線で示した。ガラス管の詰まり等に起因する実験誤差を考慮すると、Ca(OH)₂添加による核生成を介しての炭酸カルシウム生成量の増加(成長速度の増加)は殆ど無いと推定できる。

図6に 700°Cでスラグを加熱急冷した条件での吸収率の変化を示す。

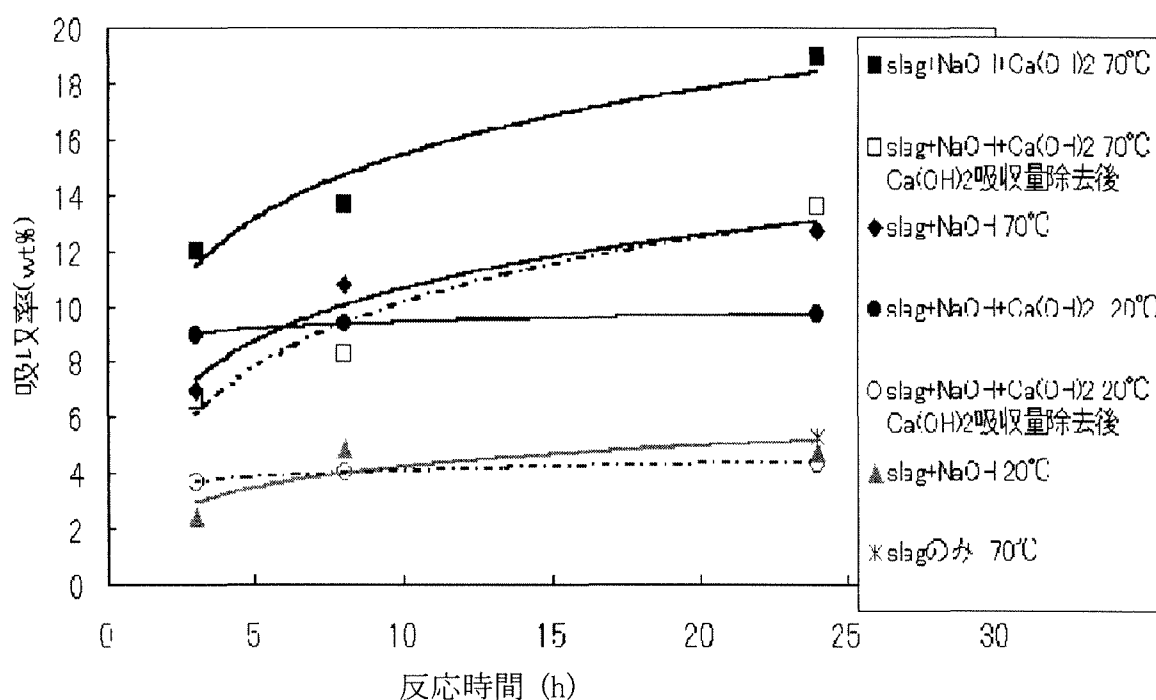


Fig.6 700°C処理スラグの重量に対する二酸化炭素吸収量

図6は、水溶液温度の効果をさらに調べるために、20,70°Cで実験を行った。図5のように水温が高くなると吸収量が増加した。Ca(OH)₂の添加の効果についても、Ca(OH)₂から生成された炭酸カルシウム量を引いた点線は、Ca(OH)₂を入れない条件での結果と重なったので、図5と同様にその効果は無いと言える。また20°Cと70°Cでの曲線を比較すると、時間による吸収量曲線の傾きは温度が上がるにつれて増加している。これは低温ではスラグから出てくるカルシウム濃度が低いことが原因と思われる。図5と比較すると同一条件の70°Cでは、熱処理したスラグは吸収率が高く、24時間後では2%の吸収率の向上があった。このことは熱処理による何らかのスラグの物性値に変化が生じ、溶け出してくるカルシウム量が増えたことを示している。そこで色々な温度でスラグの熱処理急冷を行い、二酸化炭素の吸収量を測定した。その結果

を図7に示す。

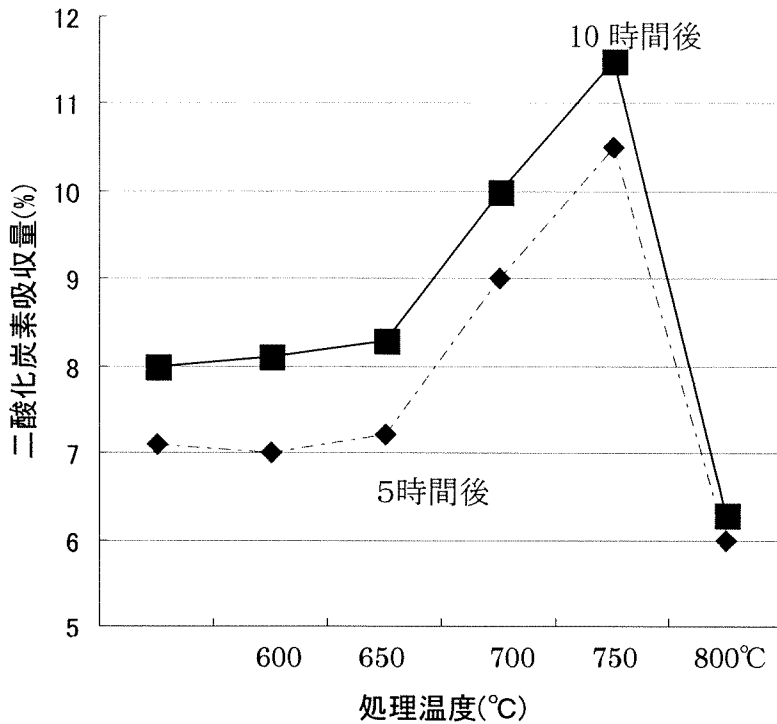


図7 熱処理温度での二酸化炭素吸収率の変化

図7から明らかなように、熱処理温度が650°C以上になると二酸化炭素の吸収量は増加するが、800°Cではその吸収量は急激に減少する。この原因を調べるために、各温度で処理したスラグの粉末 X 線回折を行った。図8に粉末 X 線回折結果を示す。図8からは、スラグは熱処理温度が770°Cを超すと、非晶質から結晶化が始まる。800°Cの熱処理では結晶の程度は大きくなり、ゲーレンナイト及びオケルマナイト等のケイ酸塩鉱物が析出する。この非晶質から結晶化への変化と図7の二酸化炭素吸収量には相関がある。800°Cで急激に吸収量が低下するのは、非晶質であるスラグと比較しケイ酸塩鉱物のアルカリ溶液中の溶解度が小さく、その為に溶液中に抽出されるカルシウムイオンが減少することで説明される。しかし非晶質であるスラグの熱処理による二酸化炭素吸収量の変化は説明できない。そこで吸収量が向上した750°Cで熱処理急冷した試料と熱処理しない試料でのブレン値(粒度)を測定した。その結果は、未処理のスラグではブレン比表面積は 4540 cm²/g であったが、熱処理したスラグは 3920 cm²/g であった。この値からは、熱処理に伴いスラグ粒子が接合しより大きな粒に変化しているのではないかと推定された。大きな粒では溶液に接している比表面積は小さくなるので、カルシウムイオンの抽出量は低くなると思われるが、実際はこれとは逆の結果が得られている。これは熱処理後に急冷しているのも、それにより熱処理したスラグに微少なクラックが発生していると考えると説明が可能であるが、さらに実験が必要である。

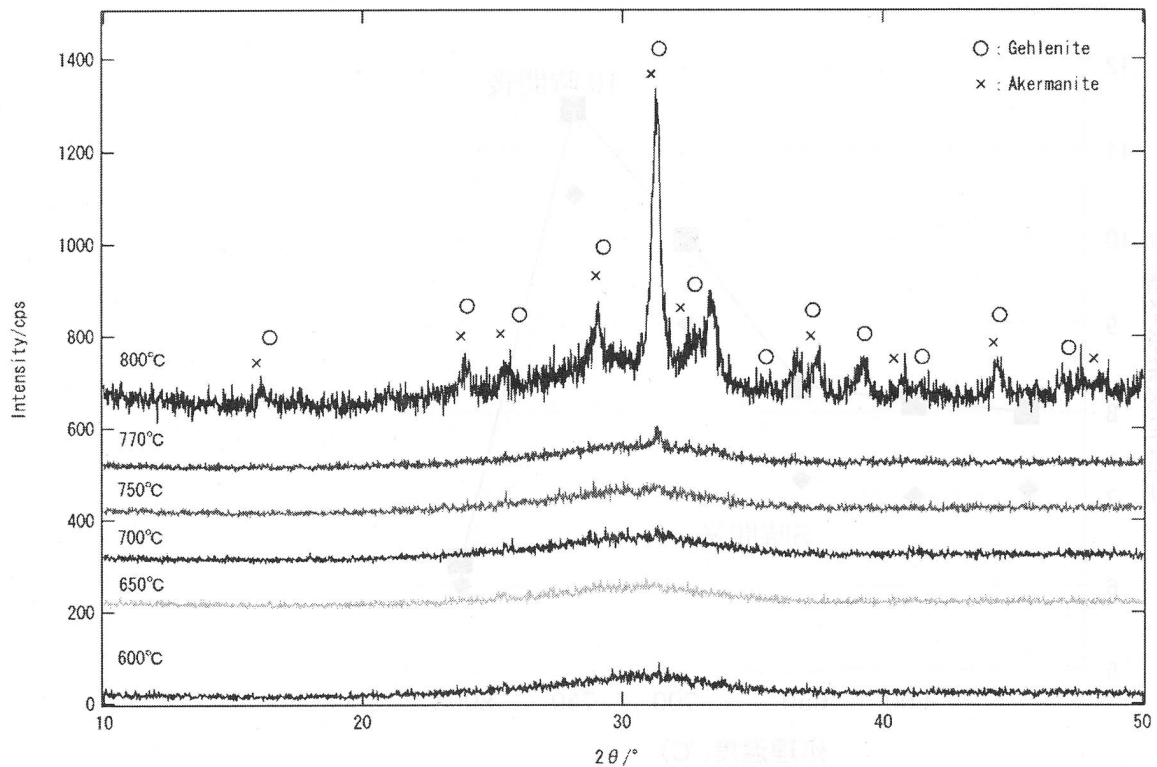


図8 熱処理したスラグでの粉末 X 線回折結果

図9に750°Cで急冷したスラグと二酸化炭素吸収後のスラグの SEM 写真を示す。



(a) 750°C急冷したスラグ粉末

(b) 二酸化炭素吸収後の粉末

図 9 SEM 写真

図9(a)では、スラグ粉末が観察されているが、二酸化炭素吸収後の粉末ではスラグ粉末の表面にカルサイト、アラゴナイト等の炭酸カルシウムが生成したことを示している。(b)中に見ら

れる針状の結晶はアラゴナイトで、小さい粒状の結晶はカルサイトと推定される。

3. 3. 二酸化炭素吸収量の効率化の検討

本実験の結果より、二酸化炭素の吸収量を上げるには、水溶液の温度を上げる、スラグの熱処理を行うことが有効であることが判った。さらに効率的に二酸化炭素の吸収量を上げるため条件を検討した。表1に吸収量と送り込んだ二酸化炭素に対する吸収量を示した。

表1. 加熱後急冷した slag+NaOH 70°Cで CO₂ を送り込んだときの吸収率

| 時間 [h] | 送り込んだ量に対する吸収率 [%] | スラグの重量に対する吸収率 [%] |
|--------|-------------------|-------------------|
| 3 | 1.406 | 6.961 |
| 8 | 0.815 | 10.76 |
| 24 | 0.320 | 12.68 |

この表から明らかに、時間が経過すると二酸化炭素の吸収される速度は遅くなっている。これは図9に示したように、生成した炭酸カルシウムがスラグを覆って成長し、スラグからカルシウムが抜けにくくなっていることが原因と推定される。従ってスラグからカルシウムを溶脱させる場所と炭酸カルシウムを成長させる場所を分離できればより効率化は可能である。その為に炭酸カルシウム核が成長しやすいテンプレート[6]を反応槽中に設置し、溶ける場所と成長する場所を分離することを考える必要がある。

送り込んだ二酸化炭素ガスの量に対する吸収率は、反応の初期では高いが時間が経過するにつれて小さくなり、24時間後では0.32%と大変低くなった。しかしこの値は大きく改善できる可能性がある。今回に実験に用いた装置は、ガスは内径3-4mmのガラス管を通じて溶液中に導入された。導入されたガスは大きなバブルとなり、数秒以内に溶液を抜けて排気されている。例えば反応槽の高さを10倍にすれば、この溶液内に留まっている時間は単純に10倍になるので、吸収率も増大が期待できる。今回中量実験として2000mlのビーカーを用い、スラグの量を100gにして同様な実験を行ったが、1%程度の効率の上昇は確認できている。さらに実験を進めればより効率化できると思われる。またガスバブルの大きさも検討が必要である。マイクロバルブは容易に作製できれば、液と接する二酸化炭素ガスの面積は増加するので、炭酸カルシウムの生成量の増加も期待できる。

さらに炭酸カルシウムの結晶成長は、たんぱく質等の有機物の存在によりその成長速度は大きくすることが可能である。今後はこのような有機物添加も二酸化炭素吸収量を上げる為には検討する必要がある。

4. まとめと今後の予定

地球が誕生したのはおよそ 46 億年前とされるが、当時の大気中の二酸化炭素濃度は現在のおよそ 10 万倍で、温室効果によって大気は高温であったと推定される。その後海洋が出現して、二酸化炭素の海洋への溶解と岩石から溶けて来たカルシウムによるカルサイト(石灰岩)が生成し、二酸化炭素の量は大きく減少した大気組成になったと考えられている。この二酸化炭素のサイクルに習い、鉄鋼副生成物である水砕スラグと二酸化炭素の反応による炭酸カルシウムの生成について検討した。以下のことが明らかになった。

- (1) 水砕スラグと二酸化炭素ガスを反応させると容易に炭酸カルシウムが生成する。反応時の水溶液温度が低いとカルサイトだけが、高温になるとカルサイトとアラゴナイトが生成する。
- (2) スラグ量に対して最大 12%程度の二酸化炭素を吸収することが出来た。二酸化炭素の吸収量は、スラグの熱処理急冷に大きく影響を受けることが判った。
- (3) 効率的に二酸化炭素の吸収を行うためには、二酸化炭素マイクロバブルの生成、ガス滞留時間を長くする、テンプレートの使用が有効であることが推定できた。
- (4) 実験装置の改良等を行い、効率的な二酸化炭素吸収を検討する。

5. 謝辞

本研究は、JFE21 世紀財団 2003 年度技術研究助成金によったことを記し、謝意を表します。

引用文献

- [1] 京都議定書
- [2] 近藤連一: “鉄鋼スラグの化学”, 石膏と石灰 147(1977) 71.
- [3] Carlson, W. D.: “ The calcite-aragonite equilibrium”, Am. Mineral, 65, 1252.
- [4] 日本結晶成長学会編: 結晶成長ハンドブック, 共立出版 平成7年 p402.
- [5] 塚本勝男ら: “ナノメートルサイズからの炭酸カルシウムの結晶化メカニズム”, 日本結晶成長学会誌, 28(2001)11-19.