膜分離法と廃棄物の有効利用を組み合わせた新規カーボンマイナスプロセスの開発

研究代表者 地球環境産業技術研究機構(RITE) 化学研究 G 研究員 伊藤 史典 共同研究者 地球環境産業技術研究機構(RITE) 化学研究 G 研究員 段 淑紅

1. 緒言

メタン発酵により、メタン (CH₄)と二酸化炭素 (CO₂)が生成する。近年、飼料・堆肥への利用が無くなるリスクの回避の点から、食品廃棄物を原料としたメタン発酵が注目されている。食品廃棄物は約8割が水分のため、破砕分別、混合後のメタン発酵(Fig.1(a))によって、CO₂と CH₄が生成するとともに、多量の水分が存在する。これら生成したガスは、化学吸収法、PSA法、膜分離法等で分離は可能であるが、設備のコンパクト化と省エネが期待できる膜分離法の適用が理想的である。膜分離法は、①薄膜化、②耐久性、③圧力差、④低コスト化が主な課題であり、商用化には安価な膜素材で、高性能かつ耐久性の高い膜開発が重要となる。

研究代表者は、比較的安価で吸水性が高いグルコマンナン(食品用ゲル)をベースポリマーとして、全圧: $3.6 \,\mathrm{MPa}$ 、 CO_2 分圧: $1.44 \,\mathrm{MPa}$ の実用化条件下(水蒸気: 供給側のみ)で、高性能かつ耐久性を有する CO_2 分離膜を開発した I^{D} 。これは、膜中で水に溶解した CO_2 が

圧力差によって多 で、膜の高い吸 水性が分離性能の かのようで、食品廃棄 物のメタン発酵はと もに水分が存在 もに水分が存在す

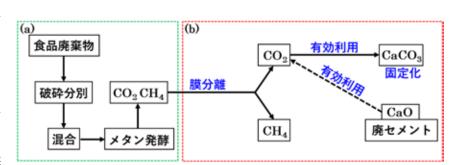


Fig.1 本申請課題に関連するプロセスの概要図

- (a)食品廃棄物のメタン発酵プロセスの概要図
- (b)新規カーボンマイナスプロセスの概要図

るため、ガス分離時に本分離膜の適用は効率的である。また、ガスの分離は低圧で行うため、本分離膜を用いると、①長期的な高純度の CH_4 生成、②大量な CO_2 の分離回収が期待できる。加えて、メタン発酵法は大気中の CO_2 量を増加させない(カーボンニュートラル)ため、分離回収した CO_2 を固定化(有効利用)した場合、 CO_2 削減が期待できる。ここで、 CO_2 は CO_3 と反応して炭酸カルシウム(CO_3)が生成する。

 $CaCO_3$ は、生活用品、化学、土木、建築、環境等、幅広い分野への素材として利用されており、 CO_2 の固定化(有効利用)に適している。一方、廃セメント中には約 24%の酸化カルシウム(CaO)が存在するため 2 、回収した CO_2 と接触させて $CaCO_3$ を生成すれば、廃棄物(廃コンクリート、廃セメント)の有効利用にも繋がる。以上の点に着目して、食品廃棄物を原料としたメタン発酵により生じたガスに対し、開発した分離膜によるガス分離技術と

廃棄物の有効活用手段を組み合わせて、新たな CO2 削減プロセス(Fig.1(b))を開発する。

2. 実験方法

2.1 試薬

本研究の各検討項目において、以下の試薬を使用した。

・製膜液および CO2 分離膜の作製

グルコマンナン(レオレックス one: 清水化学株式会社) セルロースナノファイバー(レオクリスタ I -2SP: 第一工業製薬株式会社) ベタイン(富士フィルム和光純薬株式会社) 両親媒性溶媒(KJCMPA-100: KJ ケミカルズ株式会社) グラフトデンプン(マキムース 7: 大東化成工業株式会社) ポリビニルアルコール(PVA)2000 (和光純薬株式会社) 炭酸セシウム(和光純薬株式会社)

・廃コンクリート粉末からの Ca 抽出と炭酸化

廃コンクリート粉末(ガラ破砕)(東和工業株式会社) ポリエチレンイミン(PEI)600 (富士フィルム和光純薬株式会社) 塩酸(HCI)(富士フィルム和光純薬株式会社)

2.2 製膜液と CO₂分離膜の作製

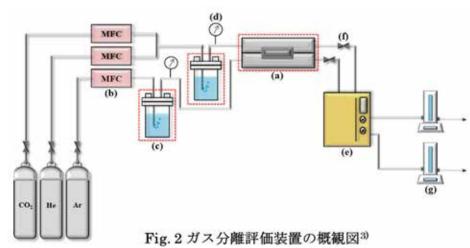
所定量の純水と両親媒性溶媒: KJCMPA-100 を 100 ml のビーカーに入れて、200 rpm で撹拌した。ベタインを添加して、250 rpm、2 分の撹拌を行った。その後、セルロースナノファイバー:レオクリスタ I -2SP を添加した。次に、グラフトデンプン:マキムース 7 を加えて 500 rpm で 20 分撹拌した。ポリビニルアルコール(PVA)2000 を添加して、900 rpm で 5 分撹拌した。グルコマンナン:レオレックス one を添加して 700 rpm の 20 分で撹拌混合して製膜液を作製した。この液は 1 昼夜、室温にて静置した。

次に、ポリエーテルサルフォン(PES)製の支持膜を、ガラス板上にテープで固定し、作製した製膜液を支持膜上に注いだ。 $100\,\mu m$ 厚みのバーコーターで 2 度掃引し、室温下で 30 分乾燥させた。その後、 100° Cの環境下に 60 分間晒すことで、熱乾燥を行った。固化した膜を所望のサイズにカットし、裏側に炭酸セシウムを添加して CO_2 分離膜を作製した。

2.3 膜の分離性能評価試験

既報 3の装置を適用して、作製した膜の分離性能を評価した。装置の外観図を Fig.2 に

示す。 (Fig.2(a)) 用 (Fig.2(a)) ト 加 定 種 大 か に し し し 湿 体 流 合 価 給 を で た で 、 ガ な 、 に は と ル 内 に 他 給



した(Fig.2(b)(c)(d))。乾燥 Ar ガスをスイープ(Sweep)ガスとして、セルの透過側に供給した。試験中に膜を透過したガス濃度を、ガスクロマトグラフ GC-3200 (GL Sci. Inc.) によって測定した(Fig.2(e)(f)(g))。

各仕様条件で得た測定値に対し、以下の式により分離性能を評価した。ここでは、参考例として CO₂/He の分離性能評価試験時に使用する式を記載した。

$$Q_i = \frac{Fy_i}{A \times (P_f x_i - P_p y_i)} \tag{1}$$

$$\alpha_{CO_2/He} = \frac{y_{CO_2}/y_{He}}{x_{CO_2}/x_{He}} \tag{2}$$

 Q_i はガス iの透過率(\mathbf{m}^3 (STP)/(\mathbf{m}^2 s \mathbf{Pa}))、 $\alpha_{CO_2/He}$ は、 \mathbf{CO}_2/He 分離係数(選択性)、Fはスイープガスの総流量(\mathbf{m}^3 (STP)/s)、A は有効膜面積(\mathbf{m}^2)である。 P_f と P_p はセルの供給側と透過側の圧力(\mathbf{Pa})、xと yはセルの供給側と透過側のモル分率である。

2.4 廃コンクリート粉末(ガラ破砕)からの Ca 抽出と炭酸化

200 mL のビーカーに所定量の純水を注ぎ入れて、スターラーで撹拌しながら、廃コンクリート粉末(ガラ破砕)を添加した。撹拌時に、回転数、撹拌時間、廃コンクリート粉末量、固液比、温度を変化させた。撹拌後、ろ過による固(廃コンクリート粉末)/液(水)分離を行った。その後、液中の Ca 濃度を、イオンメーター(コンパクトカルシウムイオンメーターLAQUAtwin, Horiba)で測定した。測定は3回行い、平均値を廃コンクリート粉末から抽出した Ca 濃度として記録した。

上記とは別に、抽出液による Ca の抽出も行った。すなわち、所定量のポリエチレンイミン(PEI)600 と塩酸(HCI)を混合して、Ca の抽出液(PEI600/HCI)を調製した。この液による、所定の条件での廃コンクリート中からの Ca を抽出し、固液分離を行った。

固液分離後の液を用いて、炭酸化を行った。先ず、所定量の液を 4 つロフラスコに注ぎ、40 ℃に昇温した。次に、100 mL/min の CO_2 をフラスコ内に吹き込むことで、炭酸化を行った。終了後、固液分離を行い、真空乾燥によって粉末化させた。粉末化した固形物の重量を測定して、生成量を算出した。

3. 結果と考察

3.1 グルコマンナンベースの分離膜の作製とその分離性能結果

最近、 $3.0 \,\mathrm{MPa}$ 以上の高圧に耐性を有した、グルコマンナンをベースポリマーとした CO_2 分離膜(グルコマンナン膜)を作製した $^{1)}$ 。 $\mathrm{Fig.3(a)}$ の SEM 写真から、作製した分離膜の表面は比較的平滑であった。また、作製した膜は、約 $1.5 \,\mathrm{\mu m}$ の厚みを有していることを $\mathrm{Fig.3(b)}$ より確認した。一方、支持膜の表面上に分離機能層が多く存在しており、支持膜内部へのポリマー層の浸透は殆ど認められなかった。

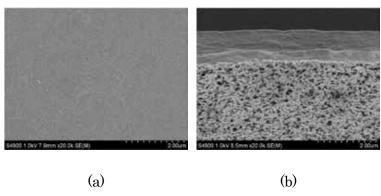


Fig.3 作製したグルコマンナン膜の SEM 写真 (×20000) (a)表面、(b)断面

次に、 CO_2 の透過を促進させるために、この膜に炭酸塩を添加した。ここで、分離膜への炭酸塩の添加量における分離性能の評価が必要であり、膜中に添加する炭酸塩の最適な添加量を探索した。

 25φ の分離膜に、0、0.005、0.01、0.015、0.02、0.025、0.03 g の炭酸セシウムを添加した。作製した分離膜を、85 °C、全圧: $0.1 \rightarrow 0.7$ MPa、 $CO_2/He=80/20$ 、RH50%、Sweep 有の条件で分離性能を評価した。全圧 0.1 MPa ≥ 0.7 MPa における分離性能結果を、Fig.4に示す。Fig.4(a)(b)より、炭酸塩を添加しないと(0 g)、選択性は殆どなかった。この結果に対し、炭酸塩を 0.005 g、0.01 g 添加すると、 Q_{CO2} の増加が認められた。また、0.01 g から 0.02 g まで炭酸塩量を高めると、 Q_{CO2} の更なる向上はなかったが、 Q_{He} が低下して選択性 α が増加した。加えて、0.025 g 以上の炭酸塩量では、更なる分離性能の向上は認められなかった。以上より、作製したグルコマンナン膜に添加する炭酸塩の量は、膜の分離性能の高さという点で、0.02 g が最適であることを明らかにした。

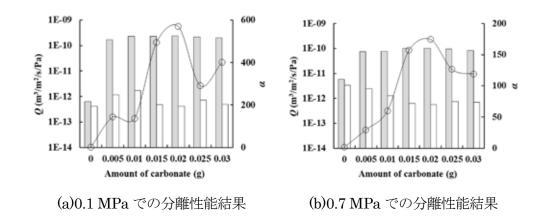


Fig.4 作製したグルコマンナン膜への炭酸塩添加量の影響膜: グルコマンナン膜、炭酸塩: 0、0.005、0.01、0.015、0.02、0.025, 0.03 g 評価条件: 85°C、 CO_2 /He=80/20、RH50%、全圧: 0.1 MPa(a)、0.7 MPa(b)、膜サイズ: 25 ϕ

 \square Q_{CO2} , \square Q_{He} , \bigcirc α

次に、メタン発酵で生じる CO_2 の濃度は約 40%であり 4、その際の分離性能を評価した。すなわち、全圧: $0.1\,\mathrm{MPa} \rightarrow 0.7\,\mathrm{MPa}$ 、85%、 $CO_2/\mathrm{He} = 40/60$ 、 $50\%\mathrm{RH} \rightarrow 80\%\mathrm{RH}$ における分離性能を評価した。評価結果を Fig.5 に示す。Fig.5(a)-(d)により、全ての湿度条件において、 $0.1\,\mathrm{mb}$ $0.7\,\mathrm{MPa}$ までの加圧に依存して、 Q_{CO_2} が低下した。各湿度条件における分離性能結果から、 $50\%\mathrm{RH}$ の条件で、比較的高い分離性能が得られることを確認した。以上の検討から、高性能な CO_2 分離膜を開発できたことを確認した。

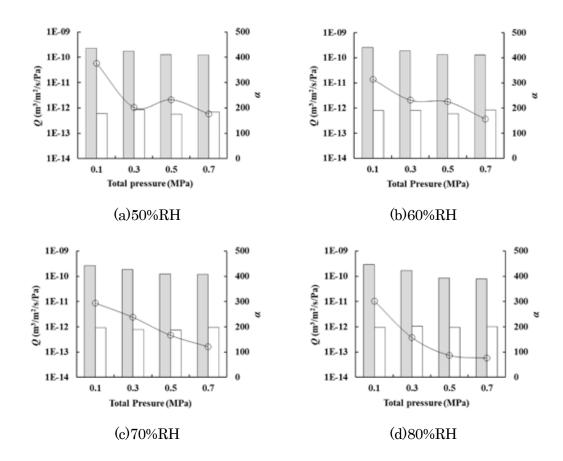


Fig.5 CO₂/He=40/60 に対する分離性能評価における全圧と湿度依存の検討膜: グルコマンナン膜、炭酸塩: $0.02~\rm g$ 、評価試験: 85° C、CO₂/He=40/60、湿度: 50%RH(a)、60%RH(b)、70%RH(c)、80%RH(d)、全圧: 0.1、0.3、0.5、0.7 MPa、膜サイズ: 25ϕ \square Q_{CO2} \square Q_{He} \bigcirc α

メタン発酵によって生じるガス種は、 CO_2/CH_4 である 4 。作製した分離膜がメタン発酵で生じるガスに対する分離に適しているかどうか、確認した。ここで、これまで検討した CO_2/He の分離性能と比較して、本分離膜のガス種による分離性能への影響を確認した。すなわち、 85° C、 $0.7\,MPa$ 、RH50%、 $CO_2/He=40/60$ 、 $CO_2/CH_4=40/60$ における、分離性能を評価した。その結果を Fig.6 に示す。Fig.6 から、 Q_{CO2} はほぼ同等の値を示したが、 Q_{He} 、 Q_{CH4} の値が異なった。この結果は、He と CH_4 の拡散性の違いに依存したと思われる。この結果に反映して、 a_{QCO2/QH_4} に比べて、 a_{QCO2/QCH_4} の方が 5 倍近く高くなった。以上の結果から、作製した分離膜が、メタン発酵によって生じるガスの分離に対して、より適していることが明らかになった。

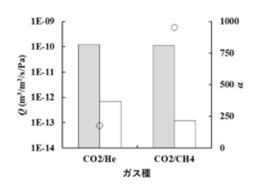


Fig.6 作製した分離膜の CO₂/He と CO₂/CH₄に対する分離性能結果膜: グルコマンナン膜、炭酸塩: 0.02 g、評価試験: 85℃、CO₂/He=40/60、CO₂/CH₄=40/60、RH50%、全圧: 0.7 MPa

□ Qco₂、□ QHe、QcH₄、○ α

次に、メタン発酵から生じるガスの全圧を変化させた影響を検討した。 85° 、 $CO_2/CH_4=40/60$ 、50%RH、全圧を0.7 から0.9 MPa に変化した際の影響を確認した。ここで、全圧を0.7 MPa 以上から設定した理由として、分析に使用したガスクロマトグラフィーでは、0.7 MPa 未満での CH_4 の透過量に対する検定が困難であったこと、また、評価装置が高圧での使用は不可であったこと、以上の2 点より、狭い圧力範囲での評価になった。試験結果をFig.7 に示す。

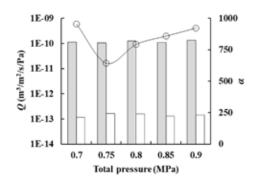


Fig.7 CO_2/CH_4 の分離性能評価試験における全圧依存検討 膜: グルコマンナン膜、炭酸塩: 0.02 g、評価試験: 85 $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ 全圧: 0.7 MPa、0.75 MPa、0.8 MPa、0.85 MPa、0.9 MPa $^{\circ}$ $^$

評価する全圧の範囲が狭いこともあり、各圧力における Q_{CO2} 、 Q_{CH4} の値に大きな有意 差はなかった。ただし、0.7-0.9 MPa における選択性は 600-900 以上であり、作製した分離膜によって高い選択性を示すことを確認した。特に、本検討では圧力が最も低い、0.7 MPa において、900 以上の選択性 α を示した。

続いて、85°C、0.7 MPa での CO_2 /CH4の分離性能試験における、湿度依存の検討を行った。試験結果を Fig.8 に示す。湿度を 50 から 80%RH まで変化して分離性能を評価した。結果として、どの湿度に設定しても、全て Qco_2 : 1.0×10^{-10} 前後であり、湿度による Qco_2 の有意差はほとんど無かった。ただし、湿度を高めると QcH_4 も高まり、選択性も低下の傾向を示した。したがって、この条件範囲で、分離性能の高さという点に着目した際、より高性能な分離を示す湿度条件は、50%RH であった。

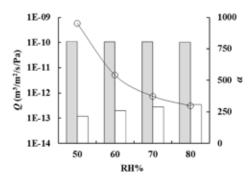


Fig.8 CO_2/CH_4 における湿度依存評価 膜: グルコマンナン膜、炭酸塩: 0.02 g、評価試験: 85 $^{\circ}$ $^{\circ$

以上の検討は、分離性能を評価した際の初期の分離性能結果である。ここで、分離性能評価試験中での安定性確認も必要であり、同じ評価試験条件において、100 h 程度の連続的な評価試験を検討することで、初期段階での分離性能の安定性を確認した。すなわち、新たに分離膜(グルコマンナン膜)を作製して、 85° C、 50° RH、0.7 MPa、 CO_{2} /CH₄=40/60、の試験条件における 150 h の連続的な分離性能の評価を行い、評価初期における膜の安定性を確認した。試験結果を Fig.9 に示す。

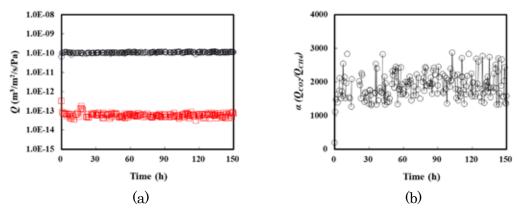


Fig.9 グルコマンナン膜の 150 h の連続試験結果 膜: グルコマンナン膜、炭酸塩: 0.02 g、評価試験: 85℃、 CO₂/CH₄=40/60、0.7 MPa、RH50% □ *Qco₂*、□ *QcH*₄、○*a*

Fig.9(a)(b)より、試験開始直後の分離性能は、Qcoz: 1.0×10^{-10} 、QcHz: 7.0×10^{-14} 、選択性 α : 約 1500 であった。時間経過に沿って QcHzは、 7.0×10^{-14} まで低下し、選択性 α も 2500 付近まで向上した。その後、選択性 α が 1500 と 2500 を交互に示す状態が 150 h 以上継続した(Fig.9(b))。この検討結果から、作製した分離膜は、COz/CHzの分離性能評価試験において、初期段階における連続運転において、比較的安定であることが示唆された。

以上の検討により、作製した CO_2 分離膜(グルコマンナン膜)は、メタン発酵によって生じるガスに対して、高性能な分離を示しており、分離膜として有望であることが示唆された。

3.2 廃コンクリート粉末中の Ca 抽出について

廃コンクリート粉末を純水中に分散させた際、どの条件がより廃コンクリート粉末中から Ca が漏出するか検討した。すなわち、より効果的に Ca を抽出することが可能な、試験条件を探索した(最適化)。この課題に対し、廃コンクリート粉末を水中で分散する際、①回転数、②攪拌時間、③廃コンクリート粉末/水の比率、④廃コンクリート粉末量、⑤温度、の影響を検討した。これらの検討結果を、Fig.10に示す。

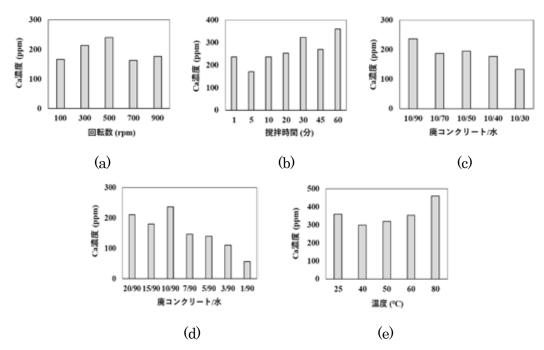


Fig.10 廃コンクリート粉末中から抽出した Ca 濃度の結果
(a)回転数の影響、(b)撹拌時間の影響、(c)廃コンクリート粉末/水の比率の影響、(d)廃コンクリート粉末量の影響、(e)温度の影響

10 g の廃コンクリート粉末を 90 g の純水中に添加し、撹拌分散を室温で行う際、スターラーの回転数を変化した。回転数は、100、300、500、700、900 rpm に変化させて検討した。撹拌は 1 分行った。撹拌後に固液分離を行い、水中に漏出した Ca 濃度を測定した結果を Fig.10(a)に示す。100 rpm から 500 rpm まで回転数を高めると、漏出する Ca 濃度が高くなった。対して、500 rpm 以上の回転数では Ca の濃度は低下した。この結果から、廃コンクリート粉末中から、より Ca を漏出する回転数は、500 rpm であった。

スターラーの回転数を $500 \, \mathrm{rpm}$ に固定して、撹拌時間を変化した際の Ca が漏出する濃度を確認した。撹拌時間を 1、5、10、20、30、45、60 分に変化させた。撹拌は室温で行った。所定の撹拌時間によって水中に漏出した Ca 濃度の結果を、 $\mathrm{Fig.10(b)}$ に示す。 $\mathrm{Fig.10(b)}$ のプロット結果から、10 分の撹拌時間までは、漏出する Ca 濃度に傾向は認められなかった。対して、20 分以上の撹拌時間では、 Ca の漏出の濃度に多少の傾向が認められた。特に、 $1\mathrm{h}$ の撹拌時間では、他の撹拌時間に比べて漏出する Ca 濃度が高かった。この結果から、廃コンクリート粉末中から Ca が水中に漏出させるためには、撹拌時間の長めの設定が好ましいことが、明らかであった。

次に、廃コンクリート粉末量を 10~g に固定し水の量を 90~g から 30~g まで変化した際、漏出する Ca 濃度を確認した。室温での撹拌を1分行った。結果を Fig.10(c)に示す。Fig.10(c)の結果から、水の量を少なくすると、漏出する Ca の濃度も低下する傾向が認められた。同様の検討として、水を 90~g に固定して、添加する廃コンクリート粉末の量を 20~g から

1gまで変化させた際の影響も、確認した。結果を Fig.10(d)に示す。このグラフから、廃コンクリート粉末量を少なくすると、漏出する Ca 濃度が低下した。

以上、廃コンクリート粉末と水の重量比を変化させた 2 つの検討により、効果的に Ca を漏出させるための配合比を確認した。Fig.10(c)(d)の結果から、より効果的に水中に Ca を漏出させるための、廃コンクリート粉末/水の比率は 10/90 であった。

これまでの検討では、廃コンクリート粉末を水中に添加し、室温での撹拌分散による Ca 漏出の濃度を評価した。そのため、室温とは異なる温度での影響も検討した。廃コンクリート粉末/水=10/90、撹拌時間 1h、回転数 $500\,\mathrm{rpm}$ の条件で、温度を $25\,^\circ$ C、 $40\,^\circ$ C、 $50\,^\circ$ C、 $60\,^\circ$ C、 $80\,^\circ$ Cに変化させた際の、水中への Ca の漏出の影響を確認した。各温度での撹拌終了後、水中に Ca が漏出した濃度を確認した。結果を Fig.10(e)に示す。Fig.10(e)より、 $40\,^\circ$ C から温度を高めると、Ca の漏出量も高くなった。この結果から、 $40\,^\circ$ C以上での温度設定により、水中への廃コンクリート粉末からの Ca の漏出の制御が可能であることが、示唆された。

何れにしても、80°Cでの廃コンクリート粉末の水中での撹拌分散が、より Ca を漏出することを確認した。ところで、Fig.10(e)による Ca の漏出濃度の結果は、他のグラフにおけるプロット結果と比べて比較的高かった。Fig.10(a)-(d)の検討結果から得た情報による、最適な仕様(廃コンクリート粉末/水=10/90、撹拌時間 1 h、回転数 500 rpm)で検討したため、漏出した Ca の濃度が他の検討と比べて、明らかに高くなった。

3.3 抽出液を使用した廃コンクリート粉末からの Ca の抽出と炭酸化について

これまでの検討では、水中に廃コンクリート粉末を撹拌分散させた際、Ca が効率的に水中に漏出する条件を探索した。この検討時での水中に漏出する Ca 濃度は、100-500 ppm であった。この濃度では、仮に炭酸化を行っても $CaCO_3$ の生成は、困難であると判断した。そのため、Ca を効果的に抽出することが可能な液を調製し、この液による Ca の抽出検討を行うことにした。ここで、①酸、アルカリで形成した液 506 、また、②アミンと HCI を混合した液は 7 、効果的に Ca を抽出することは可能、であることが報告されている。こ

の既報を参考にして、分子量 600 のポリエチレンイミン (PEI) と HCl の混合液を抽出液 (PEI600/HCl) として、新たに作製した。作製後の抽出液の写真を Fig.11 に示す。調製した液は透明で、8.8 の pH でありアルカリ性を示した。

作製した PEI600/HCl を 200 ml ビーカーに注 ぎ込み、10 g の廃コンクリート粉末を添加した。 80^{\circ}Cに昇温して、 $500 \mathrm{rpm}$ の回転数で $1 \mathrm{h}$ 撹拌分 散を行った。撹拌終了後、固液分離を行い、液中



Fig.11 調製したPEI600/HClの外観

の Ca 濃度を測定したところ、8300 ppm の Ca 濃度であった。この結果は、これまでの水

中での撹拌分散時と比べて、15 倍以上の Ca 濃度であり、作製した抽出液により、廃コンクリート粉末中から効率的に Ca を抽出することが可能になった。

続いて、高濃度の Ca を含んだ 70 ml の液に対し、100 ml/min で二酸化炭素(CO_2)を吹き込むことで炭酸化を行った。炭酸化は、温度: 40° 、回転数: 600 rpm 、撹拌時間 2h で行った。炭酸化終了後、ろ紙を用いた固液分離を行った。真空乾燥後のろ紙の重量から、0.2727 g の固形物が確認できた。高濃度の Ca を含んだ液に CO_2 を吹き込んで生成した固形物のため、この固形物は炭酸カルシウム($CaCO_3$)の可能性が非常に高い。

結果として、作製した抽出液(PEI600/HCl)により、廃コンクリート粉末中から高濃度のCaを抽出することが可能となった。また、抽出した液を炭酸化することで、CaCO3と思われる固形物の生成も可能になった。この固形物の特定、純度、生成率の向上等に関する検討が、今後の大きな課題になるであろう。

3.4 新たな CO2削減プロセスの開発について

本研究の実施期間中に、研究代表者は大きく3つの項目に対して鋭意検討を行い、新たな技術開発、知見、情報等を導出した。それは、①メタン発酵から生じる CO_2/CH_4 を高性能に分離することが可能な分離膜の開発、②廃コンクリート粉末中から水中に、Ca を漏出することが可能なパラメーターの最適化、③廃コンクリート粉末中から、効果的にCa を抽出することが可能な液の開発、である。以上3項目を見出したことで、提案したFig.1(b)の新たな CO_2 削減プロセスの開発が可能になった。すなわち、メタン発酵によって生じた CO_2/CH_4 (Fig.1(a))に対し、開発した分離膜(グルコマンナン膜)で、高性能に CO_2 と CH_4 に分離する。次に、セメントを含んだ廃コンクリート粉末中から、Ca を効率的に抽出する。このCa と高性能に分離回収した純度の高い CO_2 を接触させて、 $CaCO_3$ を生成させる $(CO_2$ の固定化)(Fig.1(b))。

メタン発酵によって CO_2 が生成しても、大気中の CO_2 量は増加しない(カーボンニュートラル)。そのため、メタン発酵によって生じた CO_2 を固定化すれば、 CO_2 削減が可能になる。本研究の実施期間中に鋭意検討した成果は、提案した Fig.1(b)の CO_2 削減プロセスを、開発できたことである。今後、更なる検討によって、より効果的な CO_2 削減が可能になるものと期待したい。

4. 結言

3つの目的をもって本研究を遂行した。それは、①メタン発酵によって生じる CO_2 を高性能に分離することが可能な膜を開発すること、②セメントを含んだ廃コンクリート粉末中から、効率的に Ca を抽出することが可能な因子を見出すこと、③①-②で見出した技術、知見、情報を基に、提案した新たな CO_2 削減プロセスを完成すること、である。

上記の目的に対し、鋭意検討して次の点を明らかにした。それは、①CO₂/CH₄を高性能に分離することが可能な、分離膜(グルコマンナン膜)を開発した。②水中に廃コンクリー

ト粉末を分散させた際、より Ca が漏出するための因子を見出した(最適化)。③廃コンクリート粉末中から Ca を効率的に抽出することが可能な、液(PEI600/HCI)を開発した。④① -③より得た技術、知見、情報を、提案した Fig.1(b)のプロセスに組み込むことで、新たな CO_2 削減プロセスを開発した。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団の 2019 年度技術研究助成により遂行されたものであります。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 科学研究費助成事業: 17K00634
- 2) 特許第 4958156 号
- 3) F. Ito, Y. Nishiyama, S. Duan, H. Yamada, J. Polym. Res., 26, 106, (2019).
- 4) 李玉友, JEFMA, No.53, 4, (2005.8).
- 5) 特許第 3954009 号
- 6) S. Kodama, T. Nishimoto, N. Yamamoto, K. Yogo, K. Yamada, Energy, 33, 776, (2008).
- 7) 平成 17 年度, 二酸化炭素固定化·有効利用技術等対策事業, 成果報告書