

N-4

二酸化炭素を溶解したモノエタノールアミンを用いたカルシウム化合物の炭酸化 Carbonation of calcium compounds with monoethanolamine dissolved carbon dioxide

○山崎遙木¹, 梅垣哲士², 小嶋芳行²Haruki Yamazaki¹, Tetsuo Umegaki², Yoshiyuki Kojima²

Abstract: While carbon dioxide (CO₂) reduction has become a social problem, we focused on monoethanolamine (MEA), which has excellent CO₂ adsorption, and considered immobilizing CO₂ as calcium carbonate. Therefore, in this study, we will investigate the purpose of immobilizing CO₂ blown into MEA as CaCO₃ the amount of gypsum dihydrate added, the number of times MEA is reused, and the presence or absence of heating, synthesizing calcium carbonate. By changing the reaction temperature and heating time of the filtrate temperature, we synthesized smooth spherical vaterite with an average particle size of 1 to 2 μm, and found the limit of the number of times MEA can be reused.

1. 緒言

近年、温室効果ガスの一つであり、地球温暖化の主因とされている二酸化炭素(CO₂)削減が社会問題となっている。また、廃カルシウム化合物であるコンクリート、生コンスラッジおよびセッコウボードの年間廃棄量は、それぞれ約3000万トン、200万トン、150万トンであり最終処分場の逼迫や遠方化が問題となっている。そこで、このCO₂の吸着に優れているモノエタノールアミン(MEA)に着目した。CO₂を吸収したMEAを加熱することにより高純度のCO₂を取り出すことができるため、CO₂を地下に貯蔵するCCS(Carbon dioxide Capture and Storage)に利用されているが、今回はCCU(Carbon dioxide Capture and Utilization)として利用し、CO₂を炭酸カルシウムとして固定化することを考えた。

炭酸カルシウムには、カルサイト、アラゴナイトおよびバテライトの3つの結晶形態が存在している。先行研究より、CO₂を吹き込んだMEA水溶液に、二水セッコウを添加させることでバテライトを生成したことが報告されている^[1]。バテライトは球状の結晶であり分散性、光沢性、平滑性に優れており、医療材料のテンプレートなどに利用されている。そこで、本研究では、MEA水溶液に溶解したCO₂を炭酸カルシウムとして回収し付加価値のあるものを合成することを目的とし、二水セッコウの添加量、またMEAの再利用回数および加熱の有無について検討を行った。

2. 実験方法

濃度5 mol・dm⁻³のMEA水溶液150 cm³に200 rpmで攪拌しながら100%CO₂ガスを流量600 cm³・min⁻¹で30分間吹き込み、CO₂飽和溶液とした。吹き込み後、二水セッコウ15gおよびセッコウボード廃材17gを添加した。これを350 rpmで攪拌しながら30分間反応させた。反応終了後、6000 rpmで5分間の遠心分離を行った後、ろ過をして合成試料を得た。CO₂の吹き込み、二水セッコウおよびセッコウボード廃材添加の際にpHおよび電気伝導率(EC)を測定した。また、合成回数2回目からろ過した際に得たる液を再利用し、ろ液は30分間または1時間加熱あるいはそのままの状態再度CO₂を吹き込み、セッコウの添加を最大5回まで繰り返し、試料を作製した。

得られた試料のキャラクタリゼーションは、ECおよびpH測定、X線回折(XRD)、熱分析(TG-DTA)および走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて行った。

3. 結果と考察

MEA溶液へのCO₂の吸収量を知るためにCO₂を吹き込んだMEA溶液にセッコウを添加することを繰り返し行った。各合成回数におけるMEA溶液(懸濁液)のECおよびpH変化をFig.1に示す。二水セッコウ添加時のECは合成回数の増加に伴い硫酸イオンが増えるため上昇し、3回目以降は平衡状態となった。30分間加熱したろ液のECは3回目で7.1 S・m⁻¹となり、その後平衡となった。1時間加熱したろ液の場合では3回目で5.6 S・m⁻¹と最も低い値を示した。二水セッコウ添加時のpHの値は、1回目の8.5前後から低下していき、3回目では7.5前後になった。4回目以降では、pH7.7程度で平衡状態となった。セッコウボード廃材添加時では、ECおよびpHのどちらも、ろ液の再利用2回目から平衡状態を示した。ECの、二水セッコウ添加時の開始点のすべての試料において、約3-4.5 S・m⁻¹を示した。pHは、最も

1: 日大理工・応化 2: 日大理工・教員・応化

高い開始点である。30分間加熱した試料は約8.6と比べて、セッコウボード廃材では開始点のpHが約8.0と低下した。また、セッコウボード廃材は、二水セッコウよりも添加量が多いことから試料全体量に対する不純物の割合が増えているため、平衡状態に早く到達したと考えられる。

室温下で合成した得られた試料のXRD図形をFig.2に示す。合成回数3回目まで全ての試料においてバテライト単一相が生成し、4回目以降では、添加した二水セッコウの回折ピークの強度が大きくなっており、バテライトの回折ピークはわずかとなった。これは、MEA溶液にCO₂を吹き込んでMEAのCO₂を吸収しなくなったためである。Fig.1のECおよびpH変化の結果において3回目以降で平衡となったのは、このためである。なお、加熱した全ての試料においても同様の結果を示した。

なお、セッコウボード廃材では、繰り返し回数1, 2回目は二水セッコウ添加時と同様にバテライトの単一相であった。しかし、3回目では、わずかに二水セッコウの回折ピークが観測され、バテライトが減少した。XRD図形の結果で、二水セッコウが観測されたことで、炭酸化率の変化もみられた。二水セッコウ添加時1回目から3回目まで、加熱の有無に関わらず炭酸化率は90%を超えた。しかし、4回目以降から急激に低下し、室温では34.9%、加熱1時間では27.0%、加熱30分間では11.8%となった。これらより、MEA溶液にCO₂が室温、30分間の加熱、1時間の加熱ではそれぞれ0.28mol, 0.27mol, 0.28mol 吸収されていることがわかる。このように変化が見られなかったことから、加熱の有無の関係性はないと考える。

セッコウボード廃材を添加時では、1回目から炭酸化率は87%で90%を下回り、3回目まで急激に減少した。二水セッコウと比べて1回の添加量が多いことや不純物がMEAのCO₂吸着を抑制していることが要因であると考えられる。

ろ液を加熱しない際に得られた各合成回数におけるバテライトのSEM写真をFig.3に示す。先行研究により、水酸化カルシウムを添加して合成したバテライトは楕円型の球状^[2]であった。全ての合成回数において、平滑性のある球状のバテライトが確認された。粒径では、1回目から3回目まで、合成回数の増加に伴い、バテライトの結晶の粒径は0.5 μm ずつ大きくなり、4回目以降では、0.5 μm ずつ小さくなっていった。粒径は、全体的に不均一であったが平均1~2 μmであった。また、4回目には、球状のバテライトに加え、板状の二水セッコウが観察された。

4. 参考文献

- [1] 勝又夏子他, 無機マテリアル学会第142回学術講演会講演要旨集, 4-5 (2021).
- [2] R. Natsume, et al., *J Soc. Inorg Mater., Japan*, **27**, 163-168 (2020).

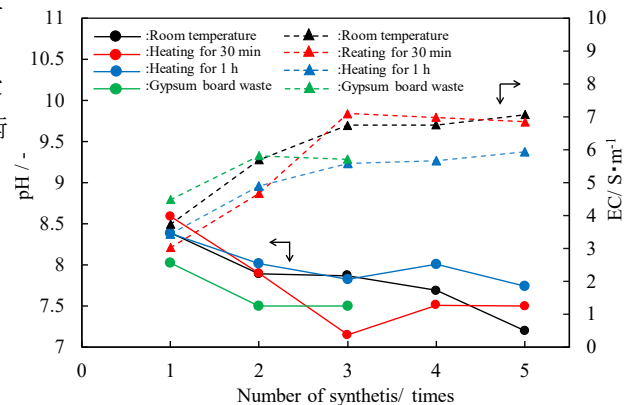


Fig. 1 Changes in EC (▲) and pH (●) at each synthesis count.

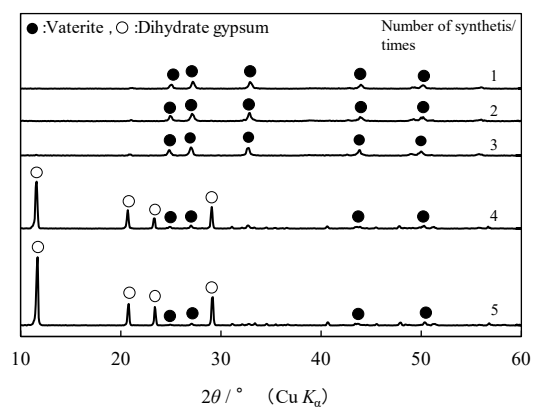


Fig. 2 X-ray diffraction patterns obtained samples at room temperature.

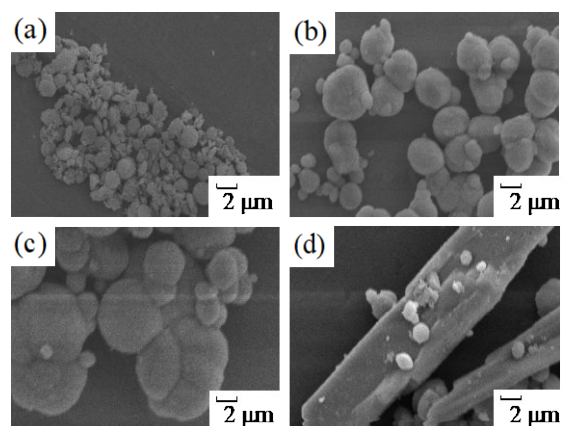


Fig. 3 SEM photographs of samples synthesized without heating. Number of synthesis/ times, (a):1, (b):2, (c):3, (d):4