

N-6

製鋼スラグから抽出したカルシウム含有グリセリン水溶液からの CaCO_3 の粒径制御Particle size control of CaCO_3 from calcium-containing glycerin solution extracted from steelmaking slag○鈴木綾華¹, 佐々木達弥^{2,3}, 堺 康爾³, 遠山岳史⁴
Ayaka Suzuki^{1*}, Tatsuya Sasaki^{2,3}, Koji Sakai³, Takeshi Toyama⁴

Abstract: The calcium content in steelmaking slag can be selectively extracted with a glycerol solution, and CaCO_3 can be synthesized by blowing CO_2 through it, however control of the particle size of the obtained CaCO_3 has not been reported. In this study, we investigated the effects of extraction and precipitation conditions on CaCO_3 particle size. Fine steelmaking slag powder was used for extraction with a suspension of more than 10mass% effective, and the particle size was controlled in the range 0.2–1.5 μm by varying the CO_2 blowing rate.

1. 緒言

近年、二酸化炭素 (CO_2) の排出量の削減が求められているが、その問題解決の一つとして排出された CO_2 を大気中から分離・回収した後、地中深くに貯留・圧入する CCS (Carbon dioxide Capture and Storage) プロセスや、回収した CO_2 を有効活用する CCU (Carbon dioxide Capture and Utilization) プロセスが検討されているが、本研究では CCU プロセスに注目した。CCU プロセスは排出される CO_2 を原料とし、 CO_2 からメタンや高分子材料を合成する有機プロセスと、アルカリ金属またはアルカリ土類金属と CO_2 を反応させる無機プロセスに分類されるが[1][2]、本研究では無機プロセスに注目した。一方、製鋼スラグには遊離石灰と呼ばれる未反応の水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) と酸化カルシウム (CaO) が含まれているため、遊離石灰に含まれているカルシウムを CO_2 と反応させて炭酸カルシウム (CaCO_3) を合成することで CO_2 の固定化が期待できる。さらに、得られた CaCO_3 粒子は紙やプラスチックのフィルターとして使用できるため、 CO_2 固定化後の物質は製品として社会に固定化することができるのが大きなアドバンテージである。しかしながら、このためには様々な成分を含む製鋼スラグ中から目的物であるカルシウム分のみを抽出しなければならない。我々の研究グループでは、グリセリン水溶液を用いて製鋼スラグからカルシウムを選択的に抽出し、抽出したカルシウムと CO_2 を反応させることで CaCO_3 が合成できることを報告している[3]。しかし、 CaCO_3 はフィルターとして使用するためには用途により粒径を制御する必要がある。そこで、本研究では製鋼スラグ中に含まれるカルシウムをグリセリン水溶液を用いて抽出したカルシウム含有グリセリン水溶液に CO_2 を吹き込むことによる、粒径を形態制御した CaCO_3 の析出条件を検討した。

2. 方法

実験に用いる製鋼スラグは粒径 125, 500, 1000 μm 以下に分級し、濃度 50 vol% のグリセリン水溶液に、製鋼スラグ懸濁液濃度 2.5~15 mass% になるようにスラグを添加し、室温 (25°C) で 60 分間攪拌を行うことでカルシウムの抽出を行った。その後、遠心分離機で回転数 3000 rpm, 5 分間回転させて残渣を沈降させた後、上澄みをろ過することでカルシウム含有グリセリン水溶液を得た。得られたカルシウム抽出液に CO_2 を流量 0.2~2.0 $\text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ で 5~60 分間吹き込み、懸濁液をろ過して CaCO_3 粉末を分離・回収した。なお、得られた試料のキャラクタリゼーションは X 線回折および走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により行った。また、 CO_2 吹き込み時の pH 変化は pH メータを用いて測定した。

3. 結果および考察

3.1 製鋼スラグを用いたカルシウム含有グリセリン水溶液からカルシウムの抽出

グリセリン溶液中のカルシウムイオン (Ca^{2+}) 濃度に及ぼす懸濁液濃度の影響を Fig. 1 に示す。カルシウム含有グリセリン水溶液中に含まれる Ca^{2+} 濃度は、製鋼スラグ懸濁液濃度の増大に伴い増加する傾向を示し、10 mass% では約 $5\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ となった。しかしながら、懸濁液濃度をこれ以上高くしても Ca^{2+} 濃度は増加はわずかであった。このため、本実験においては懸濁液濃度は 10 mass% を最適値とした。つぎに、 Ca^{2+} の抽出に及ぼす製鋼スラグの粒径の影響について検討したところ、粒径が小さい場合にはグリセリン水溶液中の Ca^{2+} 濃度は高いが、粒径が大きくなるに従い Ca^{2+} 濃度は低下し、抽出効率は低下した。

1: 日大理工・院(前)・応化 2: 日大理工・院(後)・応化 3: 株式会社 神戸製鋼所 4: 日大理工・教員・応化

3.2 カルシウム含有グリセリン水溶液からのCaCO₃の析出

カルシウム含有グリセリン水溶液にCO₂を吹き込むことでCaCO₃が析出する。そこで、CO₂を吹き込んだときのpH変化をFig.2に示す。CO₂吹き込み前のCa²⁺含有グリセリン水溶液のpHは11.6と高アルカリ性であった。CO₂吹き込みによりCaCO₃が析出しpHは大きく低下するが、CO₂吹き込み速度が速い、すなわちCO₂供給量が多い場合にはpHは急激に低下し、CO₂吹き込み速度が遅くなるに従いpHの低下は緩やかになった。また、いずれの吹き込み速度においても最終pHは約6.3と一定であった。このため、CO₂吹き込み速度を制御することによって析出するCaCO₃の粒径が変化するものと考えられる。そこで、CO₂吹き込み速度を変化させて得られたCaCO₃粒子の走査型電子顕微鏡写真をFig.3に示す。いずれの条件下でもカルサイト型CaCO₃特有の菱面体粒子の形成が確認された。吹き込み速度を0.2 dm³・min⁻¹とCO₂供給量を少なくした場合には、析出したCaCO₃の粒径は約0.2 μmと微細であったが、CO₂供給速度を高めることで粒径も増大し、2.0 dm³・min⁻¹では約1.5 μmとなった。また、X線回折から各生成物について検討を行ったところ、いずれの条件においても得られたCaCO₃粒子はカルサイト型の単一相であり、他の結晶相は確認できなかった。

4. 結言

製鋼スラグ中に含まれるカルシウム分をグリセリン溶液を用いて抽出し、CO₂ガスを吹き込むことによりCaCO₃としてCO₂を固定化することができる。本研究は抽出したカルシウム含有グリセリン水溶液にCO₂を吹き込む際の吹き込み速度を変化させることでCaCO₃の粒径を制御することができた。このため、本法で得られたCaCO₃粒子は紙やプラスチックなどのフィラーとして利用可能であり、CO₂の固定化に貢献できるものと期待される。

5. 参考文献

- [1] Yunsung Yoo *et al.* : “Review of contemporary research on inorganic CO₂ utilization via CO₂ conversion into metal carbonate-based materials”, *J. Indust. Engin. Chem.*, **116**, 60-74 (2022).
- [2] 榎本哲也 : 「CCU 技術体系と事業化に向けた課題」, 日本エネルギー学会機関誌, **99**, 353-359 (2020).
- [3] 佐々木達弥, 飯島勝之, 高橋佑輔, 村上和希, 塚 康爾, 木下 繁, 遠山岳史 : 「グリセロール水溶液による製鋼スラグからのカルシウムイオン抽出と炭酸カルシウムの合成」, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **30**, 47-52 (2023).

謝 辞

この成果は、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務 (JPNP21501549-0) の結果得られたものである。

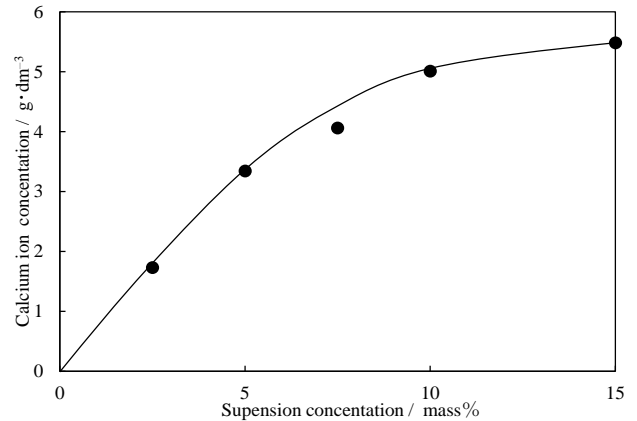


Fig.1 Effect of Ca²⁺ concentrations obtained by varying the concentration of steelmaking slag

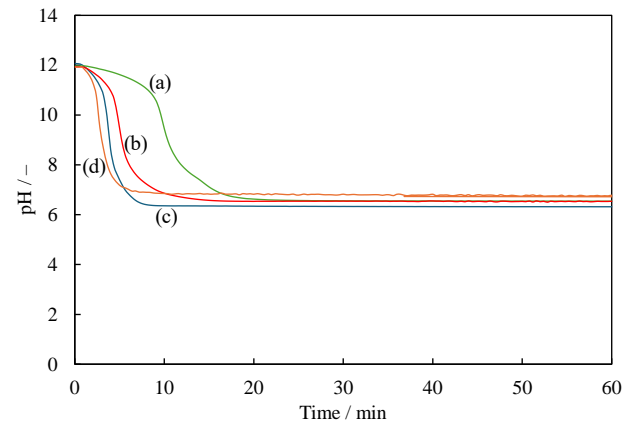
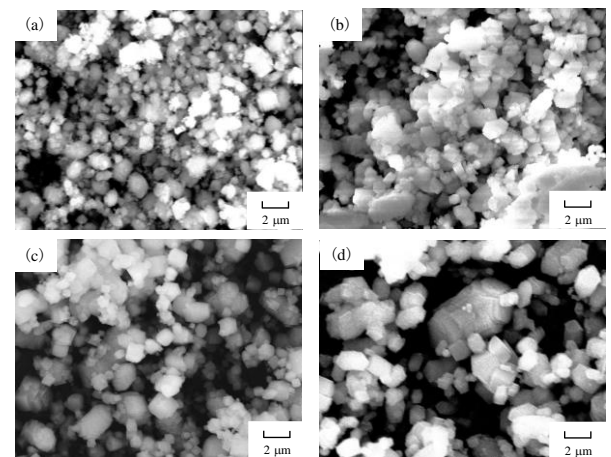


Fig.2 Change in pH over time with varying CO₂ blowing rate

CO₂ blowing rate / dm³・min⁻¹, (a): 0.2, (b): 0.5, (c): 1.0, (d): 2.0



CO₂ blowing rate / dm³・min⁻¹, (a):0.2, (b):0.5, (c):1.0, (d): 2.0

Fig.3 Scanning electron micrograph images of CaCO₃ obtained by varying the CO₂ blowing rate