

カルシウム含有廃棄物からの
Ca抽出およびCO₂鉱物固定化技術の研究開発

住友大阪セメント株式会社
国立大学法人 山口大学
国立大学法人 九州大学

1. テーマの概要（背景・目的）①

(1)事業背景・目的

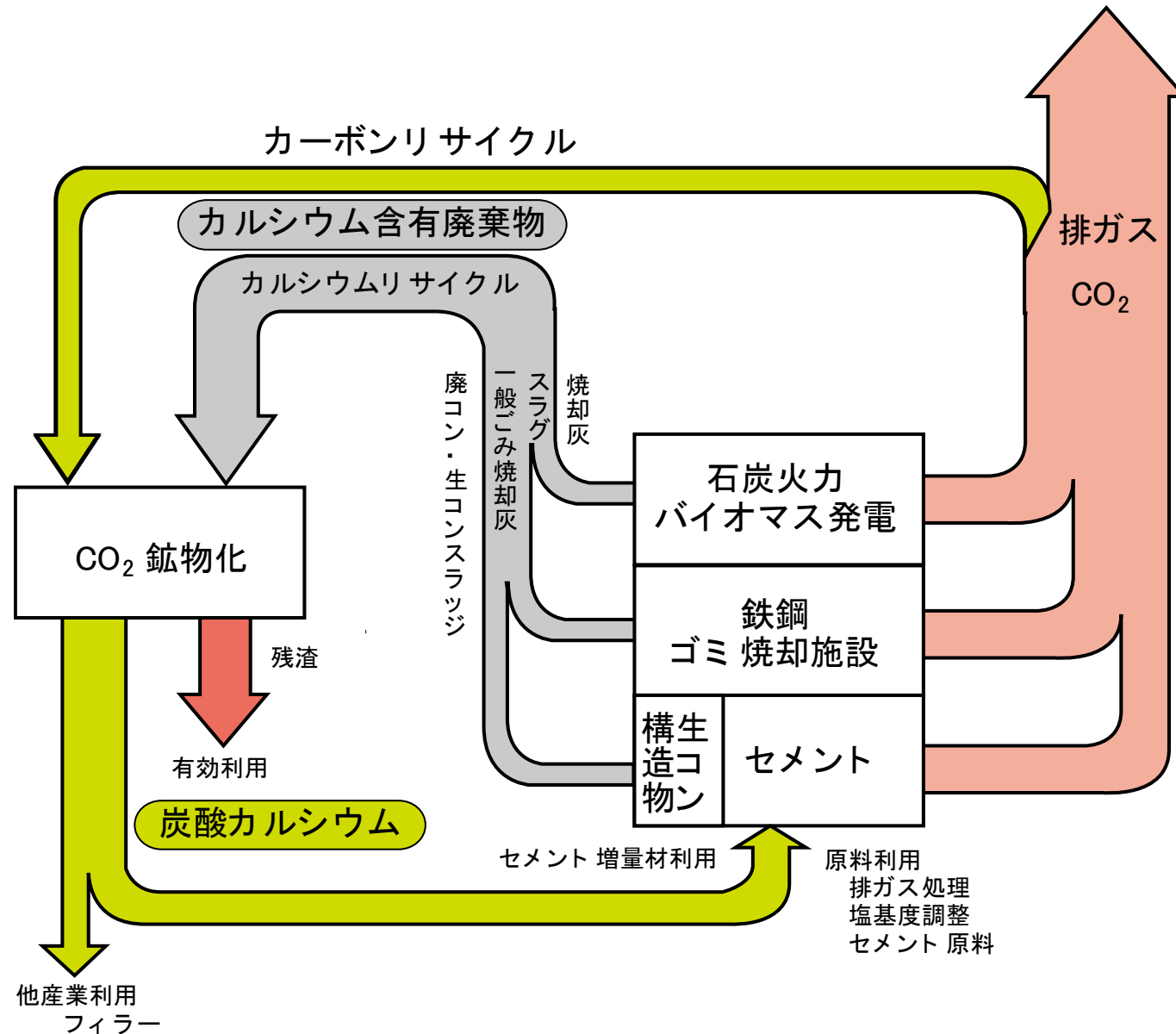
経済産業省の「次世代火力発電の早期実現に向けた協議会」が策定した「次世代火力発電に係る技術ロードマップ」（2016年6月）においては、2030年を想定した火力発電技術ロードマップ、及び2050年までの長期視点を見据えたクリーン・コール・テクノロジーロードマップが示されている。

CO₂排出量の大幅削減に向けた長期的なロードマップの実現には、火力発電の高効率化に加えて、CO₂を回収して固定化・有効利用することが求められている。また、第5次エネルギー基本計画において、取り組むべき課題としてカーボンニュートラルとしうるガスを生成するメタネーションなど、既存のインフラを有効利用した脱炭素化のための技術開発を推進していくことが明記されている。

本事業では、バイポーラ膜電気透析による酸／アルカリ再生で得られた酸でカルシウム含有廃棄物より効率的にカルシウムを抽出し、アルカリで排ガスなどに含まれるCO₂を直接吸収する。そして、両者を反応させることによりCO₂鉱物固定化を図ることで、省エネルギー・省資源となるカーボンリサイクルプロセスの構築を行う。

より多様なカルシウム含有廃棄物からの効率的なカルシウム回収をCO₂鉱物固定化により行い、新たなカーボンリサイクルプロセスを構築するための基盤技術開発を実施する。

1. テーマの概要 (背景・目的) ②

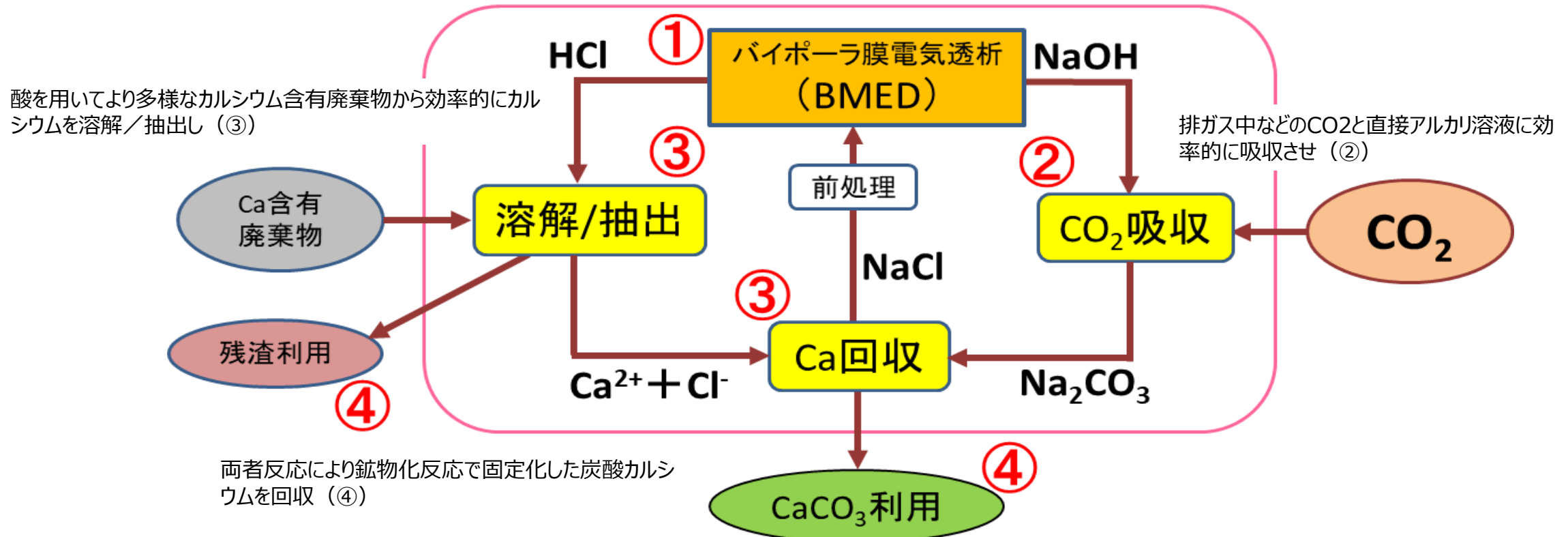


1. テーマの概要 (背景・目的) ③

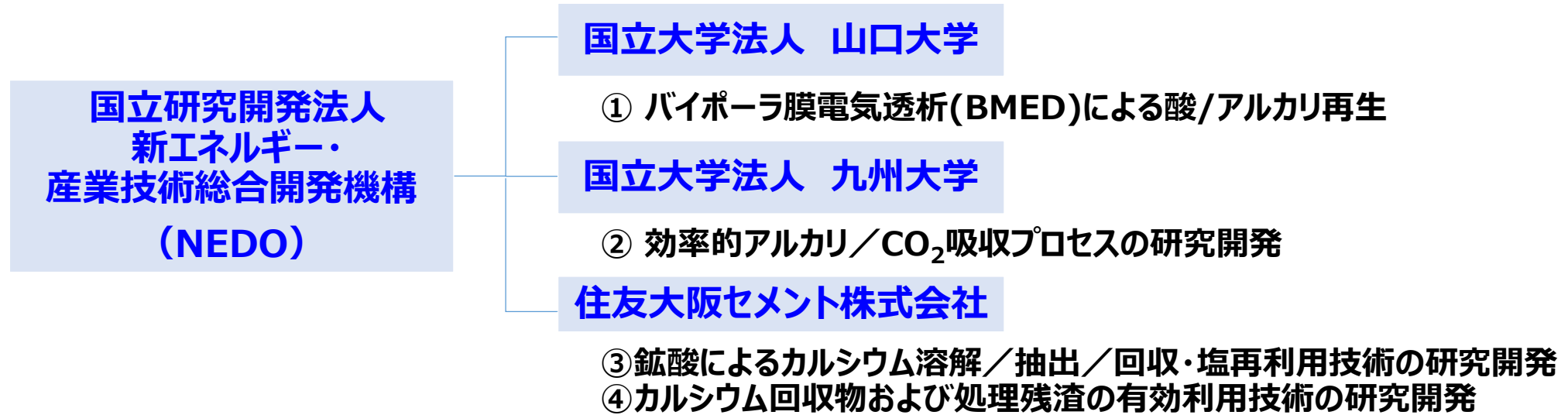
本研究開発では、4つの研究開発を実施

- ①バイポーラ膜電気透析による酸/アルカリ再生 (BMED-AB) 技術の研究開発
- ②効率的アルカリ/CO₂吸収プロセスの研究開発
- ③鉱酸によるカルシウム溶解/抽出/回収・塩再利用技術の研究開発
- ④カルシウム回収物および処理残渣の有効利用技術の研究開発

省エネルギー・省資源化を高めるためにバイポーラ膜電気透析を用いた酸/アルカリ再生 (BMED-AB) 技術により、カルシウム回収後の廃液から酸/アルカリを再生し (①)



2. 実施体制



<実施期間>

2020年7月～2023年2月

3. 研究開発の工程①

本研究開発では、4つの研究開発を実施する。

- ① バイポーラ膜電気透析による酸／アルカリ再生（BMED-AB）技術の研究開発
- ② 効率的アルカリ／CO₂吸収プロセスの研究開発
- ③ 鉍酸によるカルシウム溶解／抽出／回収・塩再利用技術の研究開発
- ④ カルシウム回収物および処理残渣の有効利用技術の研究開発

省エネルギー・省資源化を高めるためにバイポーラ膜電気透析を用いた酸／アルカリ再生（BMED-AB）技術により、カルシウム回収後の廃液から酸／アルカリを再生し（①）、排ガス中などのCO₂と直接アルカリ溶液に効率的に吸収させ（②）、また酸を用いてより多様なカルシウム含有廃棄物から効率的にカルシウムを溶解／抽出し（③）、そして両者反応により鉍物化反応で固定化した炭酸カルシウムを回収（④）するプロセスを確立するための基盤技術開発を行う。

3. 研究開発の工程②－実施計画

	2020年度	2021年度	2022年度 (参考情報)
研究開発項目① ①-1BMED-ABプロセスの数値シミュレーションの構築 ①-2BMED-ABプロセスの運転条件の検討 ①-3BMED-ABプロセスの確立		解析方法の確立 長時間運転条件の予測	実液検討 パイロットシステム検討
研究開発項目② ②-1基礎パラメータ評価 ②-2スケールアップによる操作条件の最適化 ②-3耐久性評価と実ガス試験	1Lスケール	10Lスケール	実ガス・耐久性評価
研究開発項目③ ③-1. 溶解・抽出、回収におけるパラメータ評価 ③-2. 溶解・抽出／回収プロセスにおける効率的な条件設定 ③-3. 各プロセスを組み合わせた時の、効率的な最適操業条件の決定	基礎パラメータ評価	鉱物別溶解挙動のまとめ・評価	各プロセスを組合せ、効率的な最適操作条件の決定
研究開発項目④ ④-1. 市販軽質炭灰の増量材としての影響評価 ④-2. Ca回収物がセメントモルタル物性に与える影響評価および残渣のセメント原料としての評価 ④-3. Ca回収物のセメント増量材利用における、最適配合の決定	モルタル試験	セメントクリンカ配合可否検討 モルタル試験	モルタル試験

3. 研究開発の工程③ー最終目標

研究開発項目	最終目標
研究開発項目① 「バイポーラ膜電気透析による酸／アルカリ再生技術の研究開発」	BMED-AB については、1. 1 kwh (DC)/kg-NaOH以下の再生エネルギー原単位で、長期間安定な運転性能を有するシステムを予測確立する。
研究開発項目② 「効率的アルカリ／CO ₂ 吸収プロセスの研究開発」	10-100 Lに吸収プロセスをスケールアップし、その際の課題の抽出と解決策を考察し、CO ₂ 回収効率90%以上となるCO ₂ 回収プロセスを確立する。また、実ガス試験や耐久性評価も行う。
研究開発項目③ 「鉍酸によるカルシウム溶解／抽出／回収・塩再利用技術の研究開発」	(a)カルシウム含有廃棄物からのCa抽出率(α : 80%以上) の溶解・抽出条件決定手法の確立 (b)目標とするカルシウム回収物の性状 目標性状 CaCO ₃ 純度95%以上 R ₂ O含有量 0.1%以下 塩素含有量 0.1%以下 (c)塩再利用において、安定で長時間運転が可能となる前処理条件の確立 Ca濃度 : 15ppm以下
研究開発項目④ 「カルシウム回収物および処理残渣の有効利用技術の研究開発」	セメントの増量材利用において、置換率0%のセメントと比較して、モルタル強度が同等程度となる、最大置換率を提示する。

4. 研究開発の成果① 研究開発項目①

① BMEDによる酸/アルカリ再生技術の研究開発 成果

<研究開発目標>

90%以上の電流効率の運転条件の予測

<研究開発成果>

難プロトン透過性AEMを使用し、アルカリ側の添加塩濃度を調整することでアルカリ・酸の電流効率が共に90%以上を実現

<課題>

実機を想定した連続系での評価

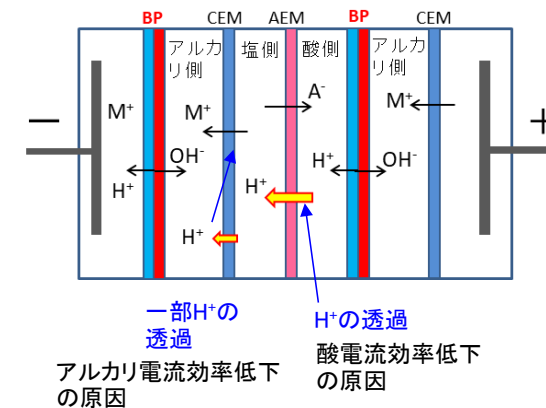
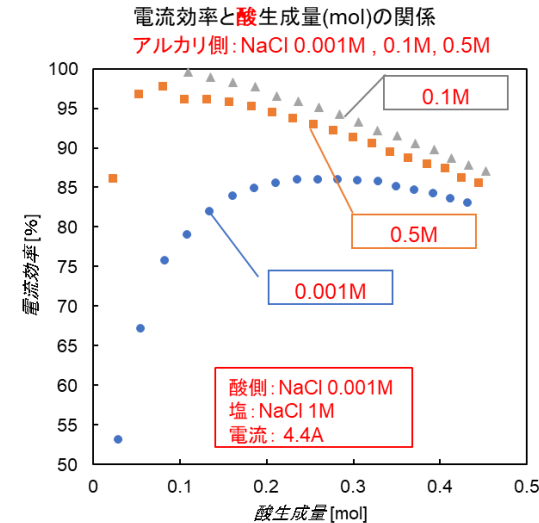
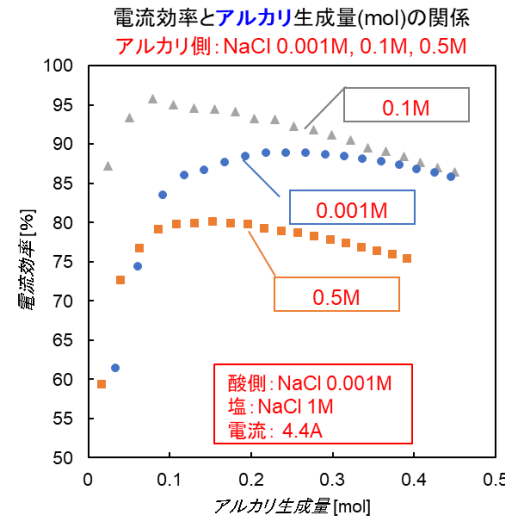
<課題対応策>

連携したスケールアップ実験機での評価

<目標達成度>

達成

難H透過性AEM: **ACM**
添加塩 : **NaCl**



BPED装置の模式図

- NaClの場合、ASEよりACMでの電流効率の増加が著しい
- アルカリ側に塩を加えると酸・アルカリ電流効率が増加し0.1Mが最適値
- アルカリ・酸共に90%以上の電流効率を実現

4. 研究開発の成果② 研究開発項目①

① BMEDによる酸/アルカリ再生技術の研究開発 成果

<研究開発目標>

10 ppmのCa濃度塩水使用での長時間安定運転を可能とする運転条件の予測

<研究開発成果>

小型4セルED装置を用いて微量Ca濃度において長時間ED運転における電圧上昇率を評価（右図）し、1価塩共存によりCaの影響低減が確認

<課題>

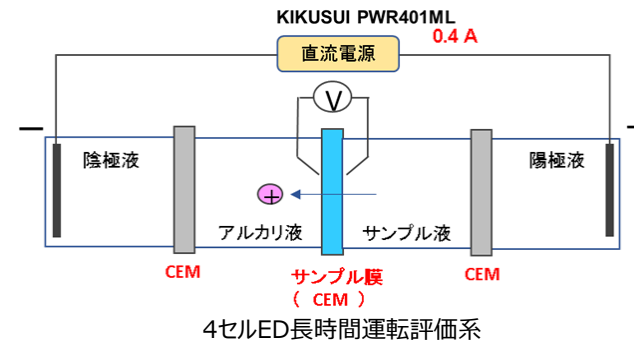
超低Ca濃度における長時間運転評価

<課題対応策>

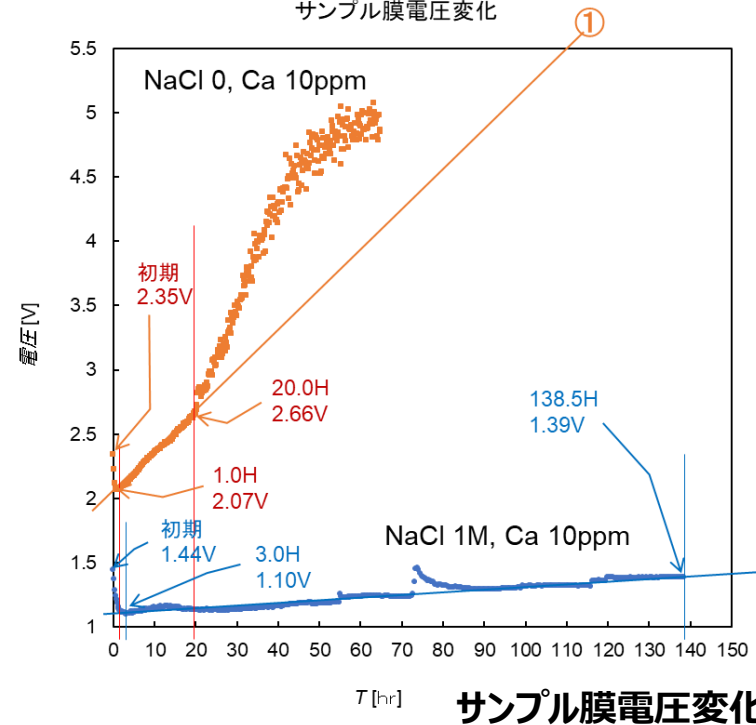
評価系の水質管理を厳しくした評価実験での電圧-時間曲線の傾きで評価

<目標達成度>

達成



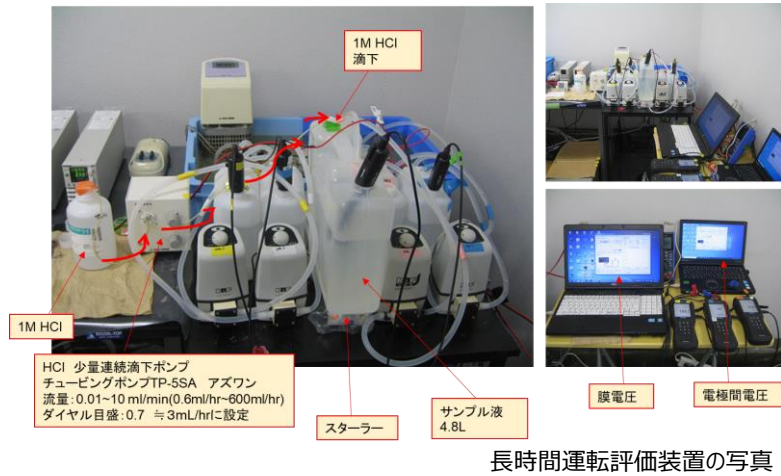
サンプル膜電圧変化



① NaCl 0Mの場合
初期値より1V上昇する時間：32.2 h

② NaCl 1Mの場合
初期値より1V上昇する時間：478 h

1価の塩を共存させることでCaの影響を低減できることが確認



4. 研究開発の成果③ 研究開発項目②

②効率的アルカリ/CO₂吸収プロセスの研究開発 成果

<研究開発目標>

1Lでのベンチ試験用吸収塔を試作し、CO₂回収率が90%以上となる操作条件を決定する。

<研究開発成果>

- アルカリ吸収挙動への種々パラメータ評価を実施
- 1Lスケールで吸収塔を用いたCO₂吸収実験を行い、充填材を用いて吸収液を循環させるより、気泡を通す方が吸収効率が高いことがわかった。

<課題>

スケールアップのベンチ試験装置での評価

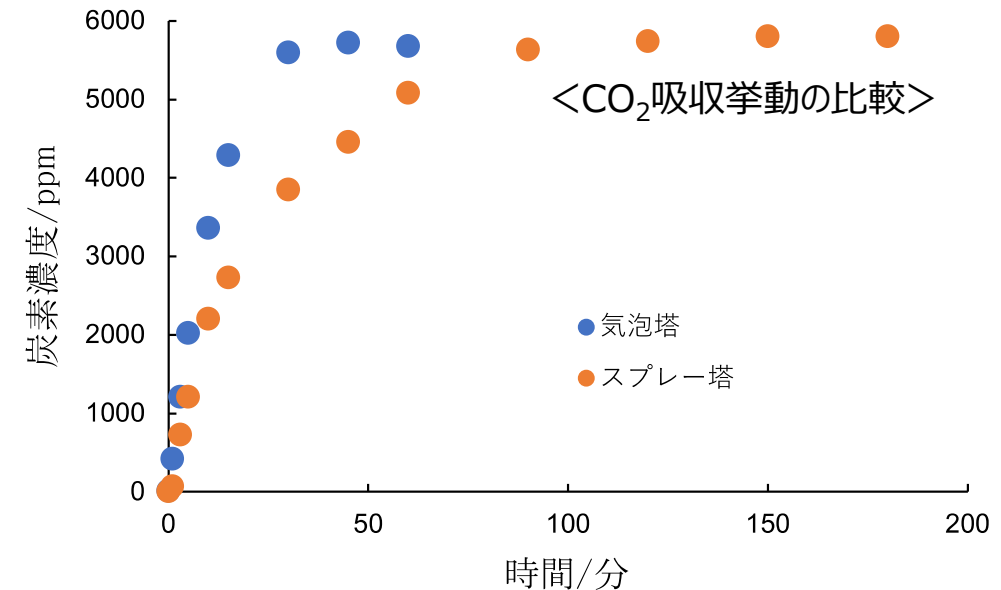
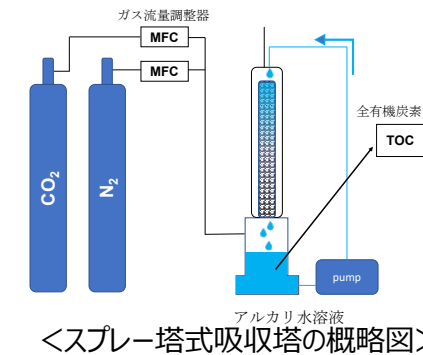
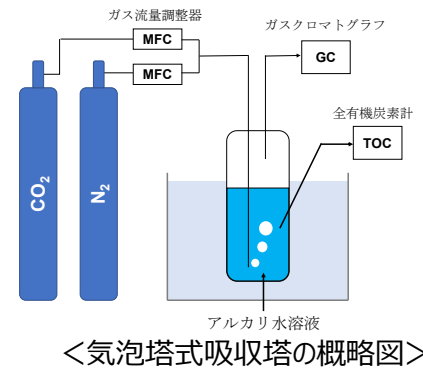
- 分離対象ガスの導入方法
- 連続運転用装置の設計

<課題対応策>

- 気泡の大きさ制御
- 容器設計/エネルギー計算

<目標達成度>

達成



<パラメータ評価結果まとめ>

検討項目	条件	結果
アルカリ種類	NaOH, KOH	アルカリの種類はCO ₂ 吸収挙動に無関係
吸収液体積	400-1,000 mL	1 LスケールでのCO ₂ 吸収挙動確認
ガス供給量	100-3,000 mL/min	2,000 mL/minまでCO ₂ 吸収挙動依存性確認
CO ₂ 濃度	5-30 %	濃度により吸収効率変化 (実条件は20 %)
温度	40-60° C	温度依存性無し
アルカリ濃度	0.01-1 N	濃度によりCO ₂ 吸収効率変化
添加塩	NaCl, KCl	塩の添加によりCO ₂ 吸収効率減少
気液界面積	気泡径<10-120 μm	影響は無かった。

4. 研究開発の成果④ 研究開発項目③

③溶解・抽出、回収における効率的な条件設定 成果

<研究開発目標>

- カルシウム含有廃棄物、Ca抽出率80%以上となる抽出条件決定
- 水処理条件の影響評価
- 目標性状を満たす炭酸カルシウムの回収

<研究開発成果>

- 12サンプル（6種、各2銘柄）を評価し、FBHBを除く試料でCa抽出率80%以上となる条件を確認
- 磨砕抽出により、高いpH条件においても効率的なCa抽出が可能
- pH調整にカルシウム含有廃棄物を利用することで、抽出液中の酸の有効利用とpH調整のためのアルカリ使用量削減が見込める
- 炭酸ナトリウムの添加速度を制御することで、目標性状を満たす炭酸カルシウムを回収可能

<課題>

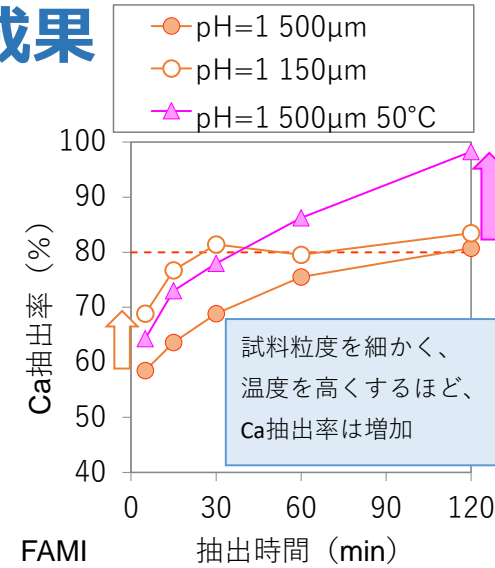
- 溶解・抽出条件決定のためのモデル作成

<課題対応策>

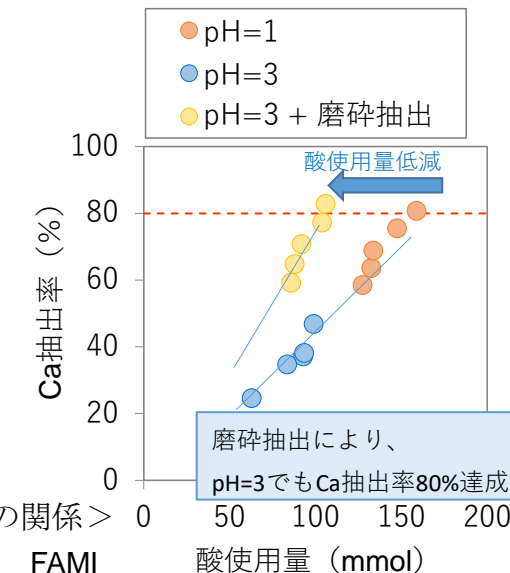
- シミュレーターによるプロセスモデル作成

<目標達成度>

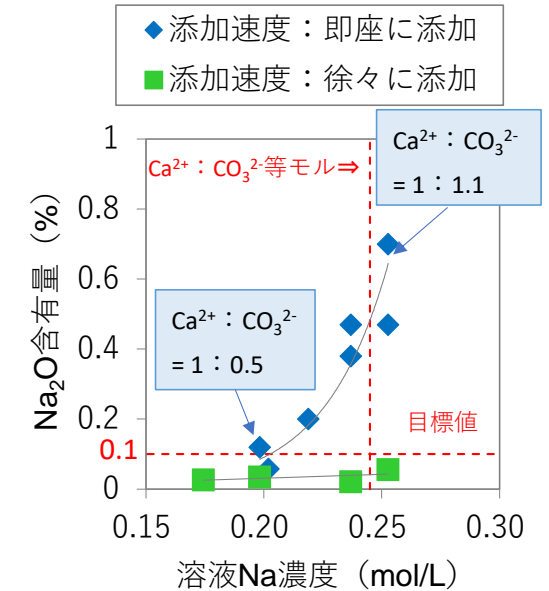
達成



<抽出時間とCa抽出率の関係>



<酸使用量とCa抽出率の関係>



<Na₂CO₃添加速度とNa₂O含有量の関係>

表 炭カル目標性状

目標性状	CaCO ₃ 純度95%以上 R ₂ O含有量0.1%以下 塩素含有量0.1%以下
------	---

・炭酸ナトリウムの添加速度と炭酸カルシウム中のNa₂O含有量の関係整理
⇒ゆっくり添加することで目標性状達成
⇒スケールアップ時の性状確認必要

4. 研究開発の成果⑤ 研究開発項目④

④カルシウム回収物及び処理残渣の有効利用技術の開発 成果

<研究開発目標>

- モルタル物性を評価し、セメント増量材としての最大置換率を提示
- 抽出残渣のセメント原料利用に目途を得る

<研究開発成果>

- 炭酸カルシウムの粒度分布の違いによるモルタル物性に与える影響（微粉末効果と充填率効果）について評価し、最大10%まで置換可能であることを確認
- Ca抽出残渣のセメント原料利用における配合設計を実施

<課題>

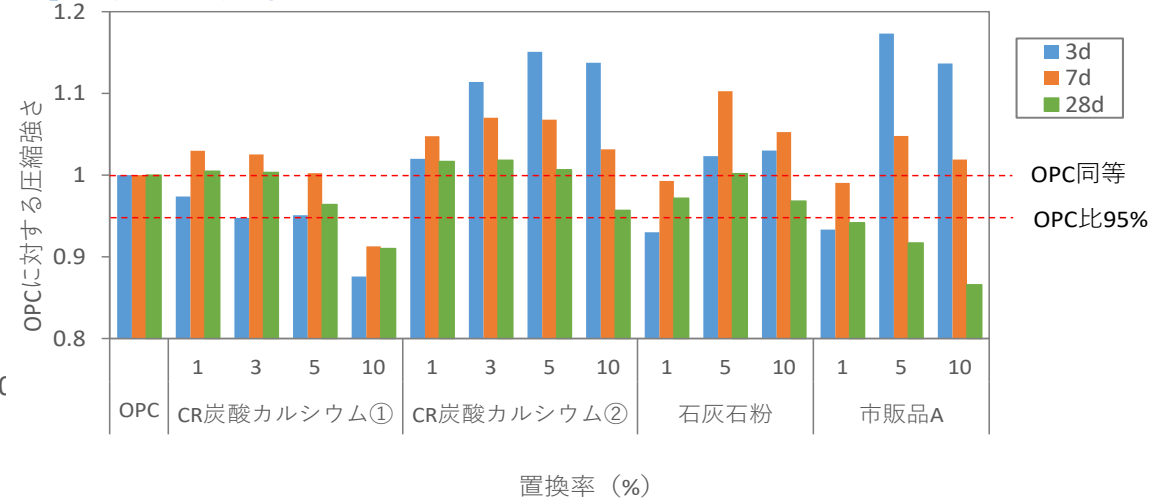
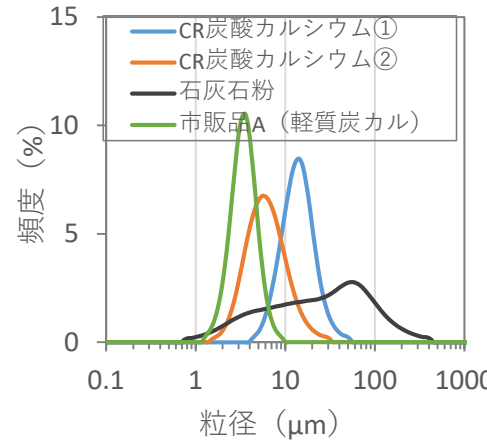
- 10%置換時に普通ポルトランドセメント(OPC)と比べて強度低下(OPC比95%確保)

<課題対応策>

- コンクリートでの増量材評価
- クリンカ焼成試験
- セメント・コンクリート分野以外のフィラーなどへの適用検討

<目標達成度>

達成可能



• 炭酸カルシウム①と比べて②の方が平均粒径小
 ⇒微粉末効果による初期水和の促進
 ⇒充填率増加による、セメント減配合(置換率大)における強度低下抑制

表 クリンカ配合例(焼却灰利用)
 クリンカ1000gあたり (g)

	焼却灰 元試料	焼却灰 抽出残渣	その他 試薬原料
配合 1	97.2	-	902.8
配合 2	-	56.7 (157.5)	943.3

• 焼却灰をそのまま利用する場合、97.2g配合可能。
 • 一方、Ca抽出残渣を利用する場合、56.7g配合可能で、Ca抽出前の焼却灰157.5gに相当。
 ⇒Ca抽出残渣をセメント原料化することで、そのまま利用するよりも多くの廃棄物を処理可能

5. まとめと今後の方針①

◆研究開発テーマ毎の目標と達成状況

研究項目	目標	成果	達成度	今後課題と対応策
研究開発項目① バイポーラ膜電気透析による酸/アルカリ再生 (BMED-AB) 技術の研究開発	BMED-ABプロセスの数値シミュレーションの構築	<ul style="list-style-type: none"> BMED-ABプロセスの解析法の構築 90%以上の電流効率の達成 	○	<ul style="list-style-type: none"> バッチ系だけでなく実機を想定した連続系での評価を行う必要
	BMED-ABプロセスの運転条件の検討	<ul style="list-style-type: none"> 1ppmのCa濃度塩水使用可能な運転条件の予測 	○	<ul style="list-style-type: none"> 超低Ca濃度における長時間運転評価 実機実験での電圧-時間曲線の傾きで評価
研究開発項目② 効率的アルカリ/CO ₂ 吸収プロセスの研究開発	CO ₂ 回収率が90%以上となる分離プロセス	<ul style="list-style-type: none"> 1LスケールでCO₂回収率が90%以上となる最適操作条件を決定し、吸収塔の設計を行った。 	○	<ul style="list-style-type: none"> ベンチ試験用吸収塔などへのスケールアップ
研究開発項目③ 鉍酸によるカルシウム溶解/抽出/回収・塩再利用技術の研究開発	<ul style="list-style-type: none"> カルシウム含有廃棄物から、Ca抽出率80%以上となる抽出条件決定 	<ul style="list-style-type: none"> Ca抽出率80%以上となる抽出条件を決定することができた。(Ca抽出率80%以上) 	○	<ul style="list-style-type: none"> 1銘柄のみCa抽出率80%に未達であったが、高いpH条件でも効率的に抽出できる可能性を見出した。(磨砕処理) ⇒今後、本抽出プロセスでどの程度の抽出ができるかを事前に判断できる評価手法を構築する。
	<ul style="list-style-type: none"> 水処理条件の影響評価 	<ul style="list-style-type: none"> pH調整によって、効率的にCa以外の成分を除去できることに目途を得た(カルシウム含有廃棄物をpH調整材として利用することで、アルカリ使用量削減が見込める。) 	○	
	<ul style="list-style-type: none"> 目標性状を満たす炭酸カルシウムの回収 	<ul style="list-style-type: none"> 高純度炭酸カルシウムの回収が可能(純度:95%以上、R₂O:0.1%以下、Cl:0.1%以下) 	○	<ul style="list-style-type: none"> スケールアップ時の炭酸カルシウムの性状確認が必要

5. まとめと今後の方針②

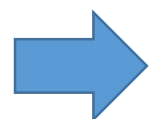
◆研究開発テーマ毎の目標と達成状況

研究項目	目標	成果	達成度	課題と対応策
研究開発項目④ カルシウム回収物および処理残渣の有効利用技術の研究開発	モルタル物性を評価し、セメント増量材としての最大置換率を提示する。	28日強度の低下が見られるが、置換率10%まで利用可能であることに目途を得た	○	コンクリートでの評価実施
	抽出残渣のセメント原料利用にめどを得る。	・配合計算により残渣の利用も可能であることの確認できた。さらに、Ca抽出を行うことで、より多くの廃棄物処理が可能となることも示唆された	○	電気炉でのクリンカ焼成試験

◆今後の課題

①検討した各工程を組み合わせ、連動して稼働することの検証 など

②回収炭酸カルシウムのセメント・コンクリート分野での利用拡大（利用方法、規格規準など）



2022年2月～

「グリーンイノベーション基金事業／CO₂を用いたコンクリート等製造技術開発／CO₂回収型セメント製造プロセスの開発／多様なカルシウム源を用いた炭酸塩化技術の確立」

以上です