

令和 6 年 4 月 4 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14571

研究課題名（和文）キレート剤による岩石/廃棄物からの金属抽出とCO₂利用・鉱物化プロセスの開発研究課題名（英文）Development of CO₂ utilization and mineralization process through the enhanced extraction of metals from rocks/solid wastes by chelating agents

研究代表者

WANG JIAJIE (Wang, Jiajie)

東北大学・環境科学研究科・助教

研究者番号：60875467

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：CO₂を炭酸塩鉱物として鉱物化するのはCO₂回収・有効利用・貯留技術において重要な方法であるが、薬剤を大量に消費せず、廃液を大量に発生させない、大規模適用可能なCO₂鉱物化技術が求められている。本研究は、キレート剤の革新的利用による100℃未満で実施可能なCO₂鉱物化プロセスを開発し、プロセスの有効性と実施に最適な条件を明らかにした。また、岩石や産業廃棄物中の金属カチオンの抽出と炭酸化プロセスにおけるキレート剤の挙動が炭酸塩形成およびCO₂鉱物化率へ及ぼす影響も明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本CO₂鉱物化プロセスは、従来の技術とは全く異なり、大量の化学薬剤と高温などのエネルギーの利用という従来の課題を解決し、様々な廃棄物を利用して、抽出液を効率的にリサイクルすることで、低コスト・高収益・環境に優しい特徴を持ち、CO₂鉱物化のフロンティア技術となり、CO₂排出量の大幅削減に貢献できると期待できる。

研究成果の概要（英文）：Industrial waste utilization for CO₂ mineralization offers a highly promising approach to significantly reduce CO₂ emissions; however, it faces the challenge of consumption of huge amounts of chemicals without their recovery. This study has developed an efficient process for CO₂ capture and mineralization using a recyclable solution comprising an environmentally friendly chelating agent GLDA enriched with NaHCO₃. This process can be conducted at temperatures below 100℃ and at ambient pressure. The extraction of Ca and the production of high-purity CaCO₃ are notably improved by employing the chelating agent solution, which boasts high recyclability and incurs no chemical consumption during operation. Additionally, the research has revealed that the use of chelating agents enhances the congruent dissolution of various silicate minerals, thereby expanding the range of materials suitable for CO₂ reduction.

研究分野：地球資源工学

キーワード：CO₂削減 加速溶解 キレート剤 炭酸塩鉱物

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

岩石や産業廃棄物から抽出した金属カチオン(Ca^{2+} 、 Mg^{2+})と CO_2 を反応させ、 CO_2 を炭酸塩鉱物として固定化(鉱物化)させることは、 CO_2 削減において最も重要な手法だと考えられる。現在 CO_2 鉱物化を促進させる手法として、「pH スイング」と呼ばれる手法が最も多く研究されている。この手法では、酸を大量に使用して岩石を溶解させた後(pH<4)、アルカリを添加して pH を上昇させ(pH>9)、金属カチオンを炭酸化させることで炭酸塩鉱物を析出させる。しかしこのプロセスでは、pH 調整のための薬品のコストが高く採算性が悪いこと、酸性条件下で岩石表面にシリカリッチ層が形成されるため、岩石の溶解が持続しないことなどの欠点があり、大規模適用は困難である。地球温暖化対策を迅速に進めるには、新たな CO_2 鉱物化プロセスの構想とその学術基盤の整備が必要だ。

そこで本研究では、日常又は工業的に広く使用されているキレート剤が、 100°C 未満かつ CO_2 鉱物化に適したアルカリ性条件下でも化学結合により効率的に金属を抽出できることを見出し、キレート剤の革新的利用によるアルカリ CO_2 鉱物化プロセス(図1)を考案した。本プロセスでは、キレート剤(GLDA, EDTA など)を用いて、岩石や産業廃棄物中の金属カチオンを選択的に抽出する。キレート剤は、金属カチオンと CO_2 を反応させた後、金属カチオン抽出に再利用する。さらに、純度の高い炭酸塩やシリカなどの有用化合物を析出・製造する。

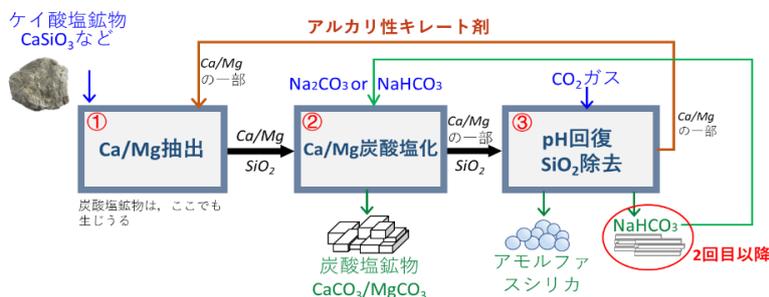


図1. 提案した CO_2 鉱物化プロセス

2. 研究の目的

本研究の目的は、再生可能キレート剤を用いたアルカリ CO_2 鉱物化プロセスに関する新たな学術を創出することだ。主な目標としては、1) CO_2 鉱物化プロセスに適したキレート剤を特定し、実現可能なプロセスを構築すること、2)キレート剤存在下での CO_2 鉱物化の基礎理論を構築し、岩石や産業廃棄物中の金属カチオンの抽出と炭酸化過程におけるキレート剤の主な役割を明らかにすること、3)反応経路と反応速度の制御による CO_2 鉱物化プロセスに最適な出発物質を特定し、最適化手法を導出すること、4)地熱・廃棄物資源を利用した人と環境に優しい大規模適用可能な CO_2 鉱物化プロセスの一例を提示することである。

3. 研究の方法

まず、本プロセスの実現可能性の検証と、反応条件の最適化を行う。各反応段階(金属カチオン抽出、炭酸化、キレート剤回収)において、キレート剤の種類や濃度、温度、pH などのパラメータを調整して最適化を試みる。その際、反応効率を ICP-OES を用いた溶液分析結果に基づいて評価し、出発物質(岩石等)と生成物の評価を XRD、FTIR、SEM-EDS、XRF、TG を用いて行う。次に、各反応段階のメカニズムを、溶液・固体サンプルの測定と解析・モデリングで解明する。さらに、上記の実験結果(反応速度、pH 変化など)に基づき、パイロットスケールの連続式反応システムを構築し、連続運転・実証実験を実施する。最後に、本 CO_2 鉱物化プロセスの特性を定量的に明らかにし、技術、経済及び環境的側面から評価する。

4. 研究成果

まず初年度には、本プロセスの各反応段階におけるキレート剤の種類や濃度、温度、pH などのパラメータを最適化した。また、各反応段階のメカニズムを解明することで、プロセスを制御することができた。生分解性キレート剤であるグルタミン酸二酢酸 (GLDA) は、その安定度定数等の化学的性質から、室温・低濃度でもケイ酸カルシウム(CaSiO_3)からの Ca の抽出を促進させ(図2)、 100°C 未満の温度でも炭酸塩鉱物 (CaCO_3) の生成が可能だ。よって、本プロセスに

おける最適なキレート剤であることが分かった(Wang et al., J. Environ. Chem. Eng., 2022)。また、キレート剤を用いることで高純度の CaCO_3 が生成し、反応条件を変えることで界面エネルギーが変化し CaCO_3 (アラゴナイト) の結晶形態を制御できることも分かった(Wang et al., Sci. Rep., 2021) (図3)。

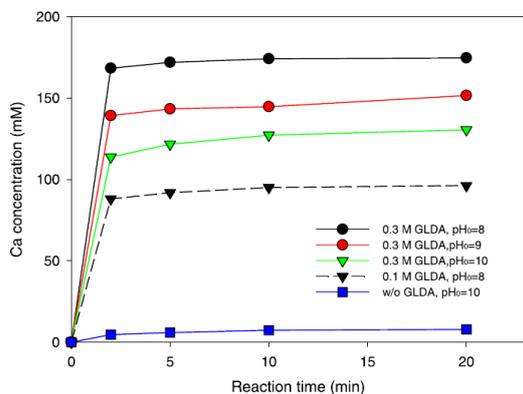


図2. 異なる pH で異なる濃度の GLDA 溶液を用いたケイ酸カルシウムから抽出した Ca 濃度の経時変化

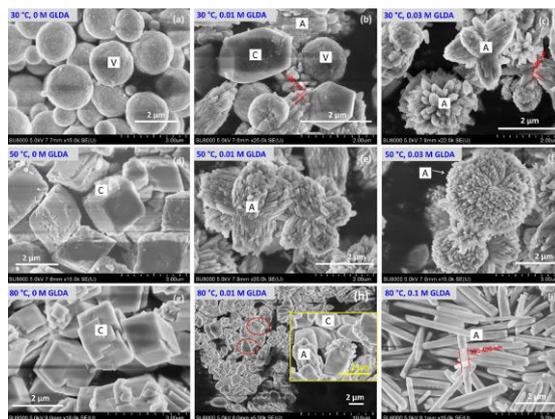


図3. GLDA 濃度(0~0.1 mol/L)と温度(30~80°C)による CaCO_3 結晶形態の制御

しかし、本プロセスでは pH 調整の幅は小さくなったが、pH 調整剤が不要になった訳ではない。そのため pH 調整剤を用いずに、炭酸塩鉱物の析出しやすい条件を作り出すことが課題として挙げられた。そこで二年目と三年目には、高濃度の NaHCO_3 を含む GLDA 溶液を用いて、温度変化のみで Ca を抽出、炭酸塩化させる温度スイング式加速鉱物化プロセスについての研究を行った (図4, Wang et al., J. Environ. Chem. Eng., 2024)。



図4. 温度スイング式加速鉱物化プロセス

また、産業副産物としてボイラー灰を使用し、このプロセスの実現可能性や有効性、抽出液の繰り返し使用の可能性について検証した。検証の結果、キレート剤溶液の再利用による CaCO_3 の生成量の変化は、ほとんど見られなかった (図5)。また、キレート剤溶液で産業副産物を溶解させる場合、重金属の抽出も促進される (図6)。しかし CaCO_3 の生成は選択的であるため、生成した CaCO_3 は純度が高く、重金属は含まれないことが分かった。

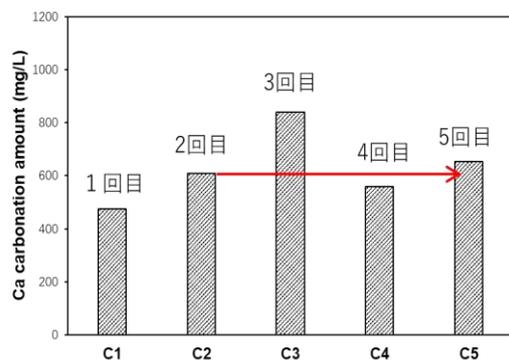


図5. 抽出液の繰り返し使用における炭酸カルシウムの生成量の変化

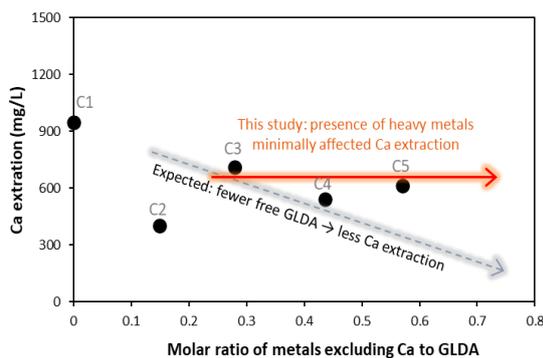


図6. 抽出液の繰り返し使用における Ca 抽出に及ぼす Ca 以外の元素蓄積の影響

三年目以降は、改善したプロセスの実用化段階に入ろうとしている。パイロットスケール実験設備の構想設計や、他の産業副産物 (コンクリート、バイオマス灰等) の利用可能性の検討を行った (図7)。

最後にこの研究の展開として、キレート剤を使用することで様々なケイ酸塩鉱物の溶解が促進され、調和溶解することが分かった。これは、キレート剤の使用することで CO_2 貯留や地熱開発に利用できる鉱物の範囲を広げることが示唆されている(Wang et al., Am Min, 2024; Salala, et al.,

Geothermics, 2024)。また、天然に存在するキレート剤としてアミノ酸も同様の鉱物促進効果がある。自然環境における鉱物の長期的な溶解による、大気中の CO₂ 削減が期待される(Kikuchi et al., WRI-17, 2023)。

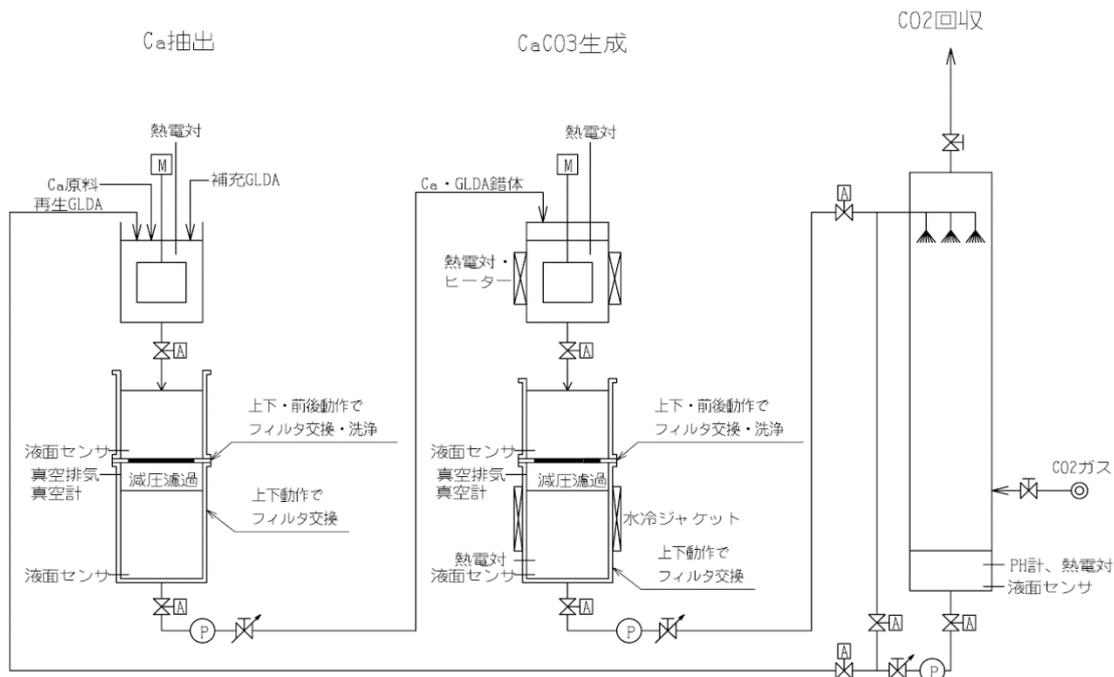


図7 パイロット装置の全体図

引用文献

- 2024 Wang J.*, Maeda Y., Alviani V.N., Kumon S., Sato K., Tsuchiya N., Watanabe N.*, A sustainable temperature-swing process for CO₂ capture and mineralization at below 100 °C using a recyclable chelating agent and bottom ash. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12, 112301.
- 2024 Wang J., Nurdiana A., Sato Y., Watanabe N., Tsuchiya N. Characteristics of congruent dissolution of silicate minerals enhanced by chelating ligand under ambient conditions. *American Mineralogist*, in press.
- 2024 Salalá L.*, Argueta J., Wang J.*, Watanabe N.*, Tsuchiya N., Maximizing permeability of fractured volcanic rocks through chelating-agent-assisted and pH-controlled selective mineral dissolution. *Geothermics*, 119:102949.
- 2023 Sena Kikuchi, Noriyoshi Tsuchiya, Wang Jiajie. Mineral dissolution behaviors in the presence of potential natural chelating agents and their potential contribution to CO₂ removal. *The 17th Congress of Water-Rock Interaction (WRI17)*. Sendai, Japan.
- 2022 Wang J.*, Watanabe N., Inomoto K., Kamitakahara M., Nakamura, K., Komai, T., Tsuchiya. N., Sustainable process for enhanced CO₂ mineralization of calcium silicates using a recyclable chelating agent under alkaline conditions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 107055.
- 2021 Wang, J.*, Watanabe, N., Inomoto K., Kamitakahara, M., Nakamura, K., Komai, T., Tsuchiya. N., Enhancement of aragonite mineralization with a chelating agent for CO₂ storage and utilization at low to moderate temperatures. *Scientific reports*, 13956.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Pramudyo Eko, Salala Luis, Goto Ryota, Wang Jiajie, Sueyoshi Kazumasa, Muhl Lena, Sakaguchi Kiyotoshi, Watanabe Noriaki	4. 巻 234
2. 論文標題 Permeability enhancement by CO2 injection and chelating agent stimulation for creating geothermal reservoirs in granite	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Geoenergy Science and Engineering	6. 最初と最後の頁 212586 ~ 212586
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.geoen.2023.212586	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Wang Jiajie, Nurdiana Astin, Sato Yoshinori, Watanabe Noriaki, Tsuchiya Noriyoshi	4. 巻 -
2. 論文標題 Characteristics of congruent dissolution of silicate minerals enhanced by chelating ligand under ambient conditions	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 American Mineralogist	6. 最初と最後の頁 1-37
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2138/am-2023-9025	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Salala Luis, Argueta Jonathan, Wang Jiajie, Watanabe Noriaki, Tsuchiya Noriyoshi	4. 巻 119
2. 論文標題 Maximizing permeability of fractured volcanic rocks through chelating-agent-assisted and pH-controlled selective mineral dissolution	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Geothermics	6. 最初と最後の頁 102949 ~ 102949
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.geothermics.2024.102949	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Wang Jiajie, Maeda Yusuke, Alviani Vani Novita, Kumon Shoichi, Sato Kimitaka, Tsuchiya Noriyoshi, Watanabe Noriaki	4. 巻 12
2. 論文標題 A sustainable temperature-swing process for CO2 capture and mineralization at below 100 °C using a recyclable chelating agent and bottom ash	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Environmental Chemical Engineering	6. 最初と最後の頁 112301 ~ 112301
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jece.2024.112301	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Takahashi Ryota, Wang Jiajie, Watanabe Noriaki	4. 巻 109
2. 論文標題 Process and optimum pH for permeability enhancement of fractured granite through selective mineral dissolution by chelating agent flooding	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Geothermics	6. 最初と最後の頁 102646 ~ 102646
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.geothermics.2022.102646	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yoshioka Rina, Nakamura Kengo, Sekiai Ryota, Wang Jiajie, Watanabe Noriaki	4. 巻 10
2. 論文標題 Effectiveness and characteristics of atmospheric CO2 removal in croplands via enhanced weathering of industrial Ca-rich silicate byproducts	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Frontiers in Environmental Science	6. 最初と最後の頁 1068656
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3389/fenvs.2022.1068656	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kikuchi Sena, Wang Jiajie, Dandar Otgonbayar, Uno Masaoki, Watanabe Noriaki, Hirano Nobuo, Tsuchiya Noriyoshi	4. 巻 11
2. 論文標題 NaHCO3 as a carrier of CO2 and its enhancement effect on mineralization during hydrothermal alteration of basalt	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Frontiers in Environmental Science	6. 最初と最後の頁 1138007
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3389/fenvs.2023.1138007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Wang Jiajie, Watanabe Noriaki, Inomoto Kosuke, Kamitakahara Masanobu, Nakamura Kengo, Komai Takeshi, Tsuchiya Noriyoshi	4. 巻 11
2. 論文標題 Enhancement of aragonite mineralization with a chelating agent for CO2 storage and utilization at low to moderate temperatures	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 13956
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-021-93550-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Wang Jiajie, Watanabe Noriaki, Inomoto Kosuke, Kamitakahara Masanobu, Nakamura Kengo, Komai Takeshi, Tsuchiya Noriyoshi	4. 巻 10
2. 論文標題 Sustainable process for enhanced CO2 mineralization of calcium silicates using a recyclable chelating agent under alkaline conditions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Environmental Chemical Engineering	6. 最初と最後の頁 107055 ~ 107055
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jece.2021.107055	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Sena Kikuchi, Noriyoshi Tsuchiya, Wang Jiajie
2. 発表標題 Mineral dissolution behaviors in the presence of potential natural chelating agents and their potential contribution to CO2 removal
3. 学会等名 17th Water-Rock Interaction congress (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

JGLOBAL_ID=202203016466663249 https://jglobal.jst.go.jp/detail?JGLOBAL_ID=202203016466663249
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------