高温下での $\text{Ca}(\text{OH})_2$ による CO_2 の固定

川端浩二・吉松英之・鈴木 香*・尾坂明義**・三浦嘉也***・川崎仁士

岡山県工業技術センター, 700 岡山市伊福町 4-3-18

*鈴木工業(株), 718 岡山県新見市井倉 479-1

**岡山大学工学部生体機能応用工学科, 700 岡山市津島中 3-1-1

***岡山大学工学部精密応用化学科, 700 岡山市津島中 3-1-1

 CO_2 Fixation by $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at High TemperatureKoji KAWABATA, Hideyuki YOSHIMATSU, Kaoru SUZUKI*, Akiyoshi OSAKA**,
Yoshinari MIURA*** and Hitoshi KAWASAKI

Industrial Technology Center of Okayama Prefecture, 4-3-18, Ifuku-cho, Okayama-shi 700

*Suzuki Kogyo Co., Ltd., 479-1, Ikura, Niimi-shi, Okayama 718

**Department of Bioengineering Science, Faculty of Engineering, Okayama University, 3-1-1, Tsushima Naka, Okayama-shi 700

***Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Okayama University, 3-1-1, Tsushima Naka, Okayama-shi 700

[Received June 6, 1994; Accepted September 20, 1994]

Carbon dioxide gas in a 10% CO_2 -90% N_2 mixture was fixed with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ granules under a dry condition between 100 and 800°C. The fraction of fixed CO_2 was highest between 500 and 600°C. More than 90% CO_2 was fixed under the controlled gas flow rate, weight of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, temperature and time. The porous CaO particles, which were prepared by dehydration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, reacted with CO_2 gas and CaCO_3 was formed on the surface of CaO particles. The CO_2 recovery system using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ makes possible to CO_2 fixation by the use of simple equipment and method, and this system is effective for the minor factory.

Key-words : $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Carbonation reaction in a dry condition, Reaction temperature, CO_2 fixation, Fraction of fixed CO_2 , Fraction of carbonation, Specific surface area, CO_2 recovery system

1. 緒 言

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (消石灰) は、現在、化学工業用、建設用、公害防止用などに利用されているが、その生産量は近年若干減少気味であり、新規な用途開発が望まれている。一方、 CO_2 の固定化は地球の温暖化問題などを背景に近年クローズアップされてきた技術課題である。また、クローズドシステムにおける内燃機関の排ガス処理（例えば、ディーゼルエンジン搭載の深海艇では高い水圧のため排ガスをすべて回収しなくてはならない）や、未来的には化石燃料の枯渇に伴う炭素源の確保の観点からも CO_2 固定・回収技術は重要な課題である。そこで、本研究では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の新用途開発を目的に、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ による CO_2 固定の可能性について検討した。

CO_2 固定・回収技術としては、これまで電力、鉄鋼、セメント産業等から排出される大量の CO_2 の分離・回収技術として、ゼオライトなどの吸着材を用いた物理的吸収法、アミン系吸収液などの化学反応を利用する化学吸収

法、高分子膜に対するガスの透過度の違いを利用する膜分離法等が研究されている¹⁾。また、固定化技術として、 CO_2 を海底へ投棄貯蔵する方法、湿式で炭酸塩にする方法、 CO_2 を炭素資源として再利用する方法などが検討されている²⁾。 CO_2 と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応によって CaCO_3 が生成することはよく知られているが、高温下での CaCO_3 の生成反応（乾式）に関する報告^{3),4)}は湿式法と比べて数が少ない。また、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いた CO_2 固定については報告²⁾されているが、 CO_2 の固定効率については全く検討されていない。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ で CO_2 を固定する場合、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ によって排ガス中の低濃度 CO_2 がどの程度の効率で固定できるかという点が問題である。そこで、ここでは乾式での $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CO_2 の反応を用いて、低濃度の CO_2 を固定することを目的に、 CO_2 の固定効率に及ぼす反応温度、ガス流量及び $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の影響について調べた。

2. 実験方法

実験に使用した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (鈴木工業製, NSL-001) は、1~10 μm の一次粒子（メジアン径：4.9 μm ）が凝集している直径 2~3 mm の造粒体である。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の比表面積は 4.0 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、純度は 96.9% であった。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ を 2.5~10 g 充填した反応管（内径 20 mm、長さ 600 mm）を 100~800°C に保持した横型電気炉に投入し、10% CO_2 -90% N_2 ガス（以下、 CO_2 - N_2 ガスと称す）を 70~360 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ (20°C, 1 atm) で流した。生成物の比表面積を、MONOSORB（湯浅アイオニクス製）により、BET 1 点法で測定した。反応管から排出されるガス中の CO_2 濃度を燃焼容量法（JIS R6124）により測定し、(1) 式により CO_2 固定率を求めた。固定後の生成物中の炭素量をカーボン分析装置（堀場製作所製）で測定し、(2) 式により炭酸化率を求めた。また、供給した CO_2 と充填した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量のモル比 R を (3) 式により求めた。

$$F_R = \frac{F_{\text{CO}_2}}{S_{\text{CO}_2}} \times 100$$

$$= \frac{\int (C_S - C_O) dt}{\int C_S dt} \times 100 \quad (1)$$

F_R : CO_2 固定率 (%)

F_{CO_2} : 固定化された CO_2 量 (mol)

S_{CO_2} : 供給された CO_2 量 (mol)

C_S : 供給 CO_2 - N_2 ガス中の CO_2 濃度 (%)

C_O : 排出されたガス中の CO_2 濃度 (%)

$$C_R = \frac{MO_{\text{CaCO}_3}}{MO_{\text{Ca}(\text{OH})_2}} \times 100$$

$$MO_{\text{CaCO}_3} = \frac{R_C}{100} \times \frac{W_R}{M_C}$$

$$MO_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = \frac{W_{\text{Ca}(\text{OH})_2} \times \frac{P_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}{100}}{M_{\text{Ca}(\text{OH})_2}} \quad (2)$$

C_R : 炭酸化率 (%)

MO_{CaCO_3} : 固定によって生成した CaCO_3 量 (mol)

W_R : CO_2 固定後の生成物量 (g)

R_C : C 分析によって得られた生成物中の炭素量 (mass%)

M_C : 炭素の原子量 (=12.01) ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$MO_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$: 充填した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量 (mol)

$W_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$: 充填した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量 (g)

$P_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$: 充填した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の純度 (mass%)

$M_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の分子量 (=74.09) ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$$R = \frac{S_{\text{CO}_2}}{MO_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}$$

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{FR_S \times T_{FC} \times \frac{C_S}{100}}{22.4 \times 1000} \quad (3)$$

FR_S : 供給 CO_2 - N_2 ガスの流量 (0°C, 1 atm) ($\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$)

T_{FC} : 固定反応時間 (min)

3. 結果及び考察

3.1 反応温度の影響

図1に各温度での CO_2 固定率を示す。 CO_2 固定は流量 $128 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量 5 g の条件で1時間行った。温度が200°C以下では CO_2 固定率は10%以下であるのに対し、300°C以上では CO_2 固定率は上昇し、600°Cで最大となり、そのときの CO_2 固定率は84%であった。600°Cを超えると CO_2 固定率は減少して、800°Cでは10%以下となった。以上のように、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は500~600°Cで高い CO_2 固定率を示すことが分かった。このことは、燃焼排ガスからの CO_2 固定において、排ガス温度を下げることなく処理できる可能性を示唆している。

3.2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量, ガス流量の影響

図2に600°C, ガス流量 $128 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ で CO_2 固定を

Fig. 1. Fraction of fixed CO_2 in the supplied CO_2 by $\text{Ca}(\text{OH})_2$ as a function of temperature ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 5 g, gas flow rate= $128 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, time=1h).

Fig. 2. Change in the fraction of fixed CO_2 with the duration time at 600°C. Weight of $\text{Ca}(\text{OH})_2$: 2.5, 5 and 10 g (gas flow rate= $128 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$).

行ったときの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の影響を示す。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が2.5 g の場合、 CO_2 固定率は反応初期には90%以上であるが、時間とともに減少し、2時間後には32%になった。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が多くなるに従って、 CO_2 固定率は向上し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が10 g では、 CO_2 固定率は2時間にわたって90%以上を維持した。図3に600°C, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量 5 g で CO_2 固定を行ったときのガス流量の影響を示す。流量が $360 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ の時には CO_2 固定率は反応初期には74%であったが、時間とともに減少し、2時間後には23%に減少した。流量が少なくなるに従って CO_2 固定率は向上し、流量が $70 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ の時には、 CO_2 固定率は2時間にわたって90%以上を維持した。

(3)式により求めた R 値と図2, 図3の各試料の CO_2 固定率との関係を図4に示す。ここで供給された CO_2 が(4)式に示す $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CO_2 との反応によって理想的に固定されたとすると、 R が1までは CO_2 固定率は100%とな

Fig. 3. Change in the fraction of fixed CO₂ with the duration time at 600°C. Gas flow rate: 70, 128, 244 and 360 ml·min⁻¹ (weight of Ca(OH)₂=5 g).

Fig. 4. Plots of the fraction of fixed CO₂ as a function of parameter R (see Eq. (3)). The broken line indicates the fraction of fixed CO₂ by ideal reaction (see Eq. (4)).

り、その後破線に沿って減少していく。

実験結果より、 R 値が0.5付近まではCO₂固定率は、ほぼ90%以上を示すが、それ以上では減少し、 $R=1$ のときには60%程度になる。つまり、充填したCa(OH)₂に対して供給されたCO₂量が1/2モル量になるまでは供給されたCO₂のほぼ90%以上固定化されており、等モル量になると供給したCO₂の60%程度固定化されていた。 $R < 1$ の範囲で流量が少ない場合(70, 128 ml·min⁻¹)に比べ、多い場合(244, 360 ml·min⁻¹)にCO₂固定率が低下していた。これは、ガス流量が多くなると、管内でのガスの流れ方に違いが生じ、Ca(OH)₂と反応することなく通過するCO₂ガスが多くなるためと考える。以上の結果から、充填したCa(OH)₂に対して1/2モル量になるまでCO₂を供給するように流量と時間をコントロールすれば、CO₂固定率を90%以上得られることが分かった。更に、使用するCa(OH)₂の粒状やガスとの接触方法等を検討するこ

とにより、CO₂固定率は向上する可能性があると考えられる。

3.3 炭酸化反応

図5に600°C、流量70 ml·min⁻¹、Ca(OH)₂量5 gで固定化実験を行ったときの炭酸化率と比表面積の経時変化を示す。それによると、時間とともに炭酸化率は上昇するが、70%を越えたあたりからその上昇率は急激に緩やかになっていた。また、比表面積は30分後に、反応前と比べて急に増加しているが、その後減少していた。

CO₂を含むガス中のCa(OH)₂の炭酸化反応について、山田⁴⁾は以下のように述べている。Ca(OH)₂とCO₂の反応のような固・気不均質反応において、反応速度を決める要素は、(1) 固気界面ガス境膜を通る反応ガスの拡散、(2) 反応生成物層を通る反応ガスの拡散、(3) 反応界面での反応ガスと固体との化学反応、(4) 反応層を通る生成ガスの逃散、(5) ガス境膜を通る生成ガスの逃散であると考えられる。

図5を(a)開始から30分後、(b)30分～3時間後、(c)3時間～4時間後の三つに区分して、炭酸化率と比表面積の結果について検討する。(a)の比表面積の増加はCa(OH)₂の脱水により多孔体CaOが生成したためであると考えられる。(b)では炭酸化率の増加とともに比表面積は低下している。CaOとCaCO₃の1モル当たりの体積は、それぞれ17 cm³·mol⁻¹、37 cm³·mol⁻¹である。多孔体CaOが炭酸化してCaCO₃層が生成すると、体積増加により細孔がつぶれていくため、炭酸化反応の進行とともに比表面積は低下していると考えられる。(c)では、炭酸化率の上昇率と比表面積の低下率が急激に緩やかになっている。山田⁴⁾によると反応生成物層であるCaCO₃層を通るCO₂ガスの拡散が律速過程になると、この拡散速度が他の要素に比べて非常に遅いため、炭酸化反応は初期に比べ非常に遅い反応速度になると述べられている。(c)の炭酸化率の上昇率と比表面積の

Fig. 5. Change in the fraction of carbonation and specific surface area with the duration time (600°C, 70 ml·min⁻¹, Ca(OH)₂ 5 g).

Fig. 6. CO_2 recovery system using $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

低下率が急激に緩やかになっているのは、 CaCO_3 層を通る CO_2 ガスの拡散が律速過程になったためであり、 CaCO_3 層は CaO を覆うように生成していると考えられる。

以上の結果、反応初期は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の脱水により表面積が大きくなり、炭酸化反応の進行とともに CaCO_3 層が CaO を覆うように生成して表面積は減少していき、炭酸化率が70%以上では炭酸化率の上昇率と表面積の低下率が急激に緩やかになっていったものと考えられる。

3.4 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を利用した CO_2 回収システム

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いた CO_2 固定の特徴は、(1) 排ガス温度を下げることなく90%以上の CO_2 を固定可能であること、(2) CO_2 固定後の生成物は80%程度 CaCO_3 になっていることが挙げられる。これらの特徴を生かした CO_2 回収技術として、図6に小規模工場での $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いた CO_2 回収システムの一例を示す。このシステムはあらかじめ CaCO_3 から CO_2 を分離回収し（この技術は既に実用化している⁵⁾）、生成した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を排ガス中の CO_2 と反応させて再び CaCO_3 として CO_2 を固定するものである。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生産時に集中して効率的に CO_2 を回収することにより、小規模工場などでの大気中への CO_2 分散を抑制することができる。将来的に CO_2 排出規制が、火力発電所のような大規模 CO_2 発生源のみならず、小規模な工場

やごみ焼却場にも適用された場合は、有効なシステムである。

4. 総 括

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ による低濃度の CO_2 固定の基礎的検討を行った。100~800℃で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いた CO_2 固定を行った結果、500~600℃で CO_2 固定率は最大を示した。ガス流量、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量、温度及び処理時間をコントロールすることによって、 CO_2 を簡便に90%以上の収率で固定できた。反応初期は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の脱水により表面積が大きくなり、炭酸化反応の進行とともに CaCO_3 層が CaO を覆うように生成して、表面積は減少していった。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ による低濃度 CO_2 の固定は、排ガスと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を単に接触させるだけの単純なシステムで、かつ比較的高い排ガス温度で効果的に処理できることが分かった。

(1992年3月日本化学会第63春季年会にて発表)

文 献

- 1) 牧田武紀, 樋口康二郎, 化学装置, **33**, No. 7, 63-68 (1991).
- 2) 守吉佑介, 石膏と石灰, No. 248, 65-70 (1994).
- 3) 服部豪夫, 毛利純一, 窯協, **89**, 568-71 (1981).
- 4) 山田英夫, 石膏と石灰, No. 178, 9-16 (1982).
- 5) 古屋博教, 梅木正二三, 田村二郎, 石灰, No. 329, 4-16 (1983).