

JNC TY6400 2004 - 003

研究協力テーマ

「超臨界流体によるウラン化合物の乾式回収技術に関する研究」

研究協力課題

放射性二酸化炭素からのウラン回収 及び再利用に係る研究

(先行基礎工学研究に関する共同研究報告書)

研究者所属

大学側：横浜国立大学 工学部物質工学科

機構側：核燃料サイクル開発機構 人形峠環境技術センター

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松 4 番地49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部技術協力課

電話：029-282-1122 (代表)

ファックス：029-282-7980

電子メール：jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184, Japan

© 核燃料サイクル開発機構

(Japan Nuclear Cycle Development Institute)

2004

放射性二酸化炭素からのウラン回収及び再利用に係る研究

相原雅彦^{*)}、楊井慎二郎^{**)}、嶋崎洋平^{**)}

野村光生^{***)}、山崎斉^{***)}、林原健一^{***)}

概要

核燃料サイクルを安全に運転していくためには放射性廃棄物のあたらしい処理法や廃棄法が開発されなければならない。超臨界二酸化炭素抽出法は低レベル固体放射性廃棄物中のウラン回収技術として注目されている。

本報告書では、超臨界プロセスから排出される高圧の二酸化炭素の回収と再利用するシステムにおいて、酸化カルシウムの炭酸化反応と炭酸カルシウムの脱炭酸化反応の利用を提案する。酸化カルシウム吸収剤による高圧二酸化炭素の繰り返し反応実験を行い、反応速度解析、反応固体の固体分析、反応の数値解析、回収-再利用プロセスの評価がなされた。

炭酸化反応は約 2MPa で最も速く、5 回の繰り返し反応に関しても 0.4 程度で安定していた。炭酸化の初期反応速度式は以下のように求められた。

$$r = kC_{CaO}^{1.5}C_{CO_2} \quad , \quad k = 3.54 \times 10^{-2} \exp\left(\frac{-44.8 \times 10^3}{RT}\right)$$

酸化カルシウム吸収剤は 1-10 μm 程度の粒子から構成され、さらにそれらの粒子はサブミクロンオーダーの微粒子の集合体となっていることがわかった。その集合体の空隙は炭酸化反応で閉塞が起こり、反応性に影響を及ぼしていることがわかった。

反応解析データより本回収-再利用システムの二酸化炭素回収熱原単位を試算した。

*) 横浜国立大学大学院工学研究、**) 横浜国立大学大学院工学府

***) 核燃料サイクル開発機構 人形峠環境技術センター 環境保全技術開発部

Recovery and Reuse of Uranium from Radioactive Carbon Dioxide

Masahiko Aihara^{*)}, Shinjiro Yanai^{*)}, Youhei Shimazaki^{*)}

Mitsuo Nomura^{**)}, Hitoshi Yamazaki^{**)}, Ken-ichi Hayashibara^{**)}

Abstract

To run the nuclear fuel cycle safely, new treatment and disposal technologies of radioactive waste from the cycle must be developed. Super critical CO₂ extraction attracts attention as a technology to recover the uranium in low level solid waste.

In this paper it is proposed that use of carbonation of calcium oxide and decarbonation of calcium carbonate for the system which recovers and reuses high pressure carbon dioxide discharge from the super-critical process. Conducting the cycle reaction experiment at the high pressure of carbon dioxide with the calcium oxide absorbent, the reaction velocity analysis, the structural analysis of solid reactant, the numerical analysis of the reaction characteristic and the recover-reuse process were discussed.

The rate of carbonation at about 2MPa was most rapid with the stable reaction conversion of about 0.4 through 5 cycles. In the range of these experiment conditions, the initial reaction rate of carbonation was shown by the following formula.

$$r = kC_{CaO}^{1.5}C_{CO_2} \quad , \quad k = 3.54 \times 10^{-2} \exp\left(\frac{-44.8 \times 10^3}{RT}\right)$$

The solid reactant was observed consisting of about 1-10 μm particles of the aggregate of minute grains. It was found that a blockade of the void between the grains after carbonation at high pressure CO₂ caused the reduction of conversion and rate of carbonation.

The heat consumption of CO₂ recovery for the recover-reuse system was estimated by use of the reaction analysis data.

^{*)} Graduate School of Engineering, Yokohama National University

^{**)} Ningyo-toge Environmental Engineering Center, Japan Nuclear Cycle Development Institute

目次

第1章「緒言」	1
1. 1 核燃料サイクルとサイクル機構における廃棄物処理	1
1. 2 超臨界二酸化炭素抽出	3
1. 3 CO ₂ の回収技術	4
1. 4 本研究の目的	4
第2章「理論」	6
2. 1 炭酸化・脱炭酸化反応	6
2. 2 炭酸化反応の速度式	7
第3章「実験」	10
3. 1 CO ₂ 吸収剤(CaO ペレット)の作製	10
3. 2 実験装置	10
3. 3 実験方法	15
3. 3. 1 炭酸化反応 (CO ₂ 吸収反応)	15
3. 3. 2 脱炭酸化反応 (CO ₂ 放出反応)	15
3. 4 反応固体の構造分析	16
3. 4. 1 反応固体の X 線回折分析	16
3. 4. 2 反応固体の形状観察	16
3. 4. 3 反応固体の比表面積と細孔径分布の測定	16
第4章「結果と考察」	17
4. 1 CO ₂ 濃度依存性	17
4. 2 反応温度依存性	24
4. 3 CO ₂ 吸収能	28
4. 3. 1 体積基準	28
4. 3. 2 重量基準の CO ₂ 吸収能	28
4. 4 繰り返し反応実験	30

4. 5 反応固体の同定

4. 6 反応固体の形状観察

4. 7 反応固体の比表面積と細孔径分布

4. 7. 1 炭酸化反応による反応固体の細孔構造の変化

4. 7. 2 繰り返し反応による反応固体の細孔構造の変化

第5章 「酸化カルシウムの高圧 CO₂ 吸収特性の数値解析による評価」

5. 1 数値解析方法

数値解析の全体構成

拡散係数の計算

細孔の閉塞

CO₂ 濃度分布

5. 2 解析結果と考察

第6章 「酸化カルシウムを用いた CO₂ 回収・再利用プロセスの評価」

第7章 「結言」

図目次

Fig. 1-1	核燃料サイクルの流れ	2
Fig. 1-2	体積基準のCO ₂ 吸収能	5
Fig. 2-1	平衡分圧と温度の関係	9
Fig. 3-1	試料作製フロー	12
Fig. 3-2	実験装置概略図	13
Fig. 3-3	ペレット充填槽	14
Fig. 4-1	CaO転化率の反応圧力依存性	19
Fig. 4-2	ペレット体積基準CO ₂ 濃度の経時変化	21
Fig. 4-3	反応初期における反応速度のCO ₂ 濃度依存性	22
Fig. 4-4	試料充填層温度の経時変化	23
Fig. 4-5	CaO転化率の反応温度依存性	25
Fig. 4-6	Arrhenius plot	27
Fig. 4-7	体積基準のCO ₂ 吸収能	29
Fig. 4-8	CaO最終反応率と繰り返し数の関係 (反応温度773K、CO ₂ 供給圧力2MPa)	31
Fig. 4-9	炭酸化におけるCaO反応率の経時変化 (反応温度773K、CO ₂ 供給圧力2MPa)	33
Fig. 4-10	XRDデータ ((a) CaCO ₃ 粉末)	36
Fig. 4-11	XRDデータ ((b) CaOペレット)	37
Fig. 4-12	XRDデータ ((c) 炭酸化後のペレット)	38
Fig. 4-13	XRDデータ ((d) 脱炭酸化後のペレット)	39
Fig. 4-14	SEM写真 (a) CaCO ₃ 粉末	42
Fig. 4-14	SEM写真 (a) CaCO ₃ 粉末	42
Fig. 4-16	SEM写真 (c) 炭酸化後ペレット	42
Fig. 4-17	SEM写真 (d) 脱炭酸化後ペレット	42
Fig. 4-18	SEM写真 (a) CaCO ₃ 粉末	43
Fig. 4-19	SEM写真 (b) CaOペレット	43
Fig. 4-20	SEM写真 (c) 炭酸化後ペレット	43
Fig. 4-21	SEM写真 (d) 脱炭酸化後ペレット	43
Fig. 4-22～28	SEM写真 炭酸化(at 5MPa)後ペレット	44-47

Fig. 4-29～35	SEM写真 5MPa炭酸化ペレットの脱炭酸化後	48-51
Fig. 4-36～41	SEM写真 炭酸化(at 8MPa)後ペレット	52-54
Fig. 4-42～47	SEM写真 8MPa炭酸化ペレットの脱炭酸化後	55-57
Fig. 4-48～53	SEM写真 炭酸化(at 10MPa)後ペレット	58-60
Fig. 4-54～59	SEM写真 10MPa炭酸化ペレットの脱炭酸化後	61-63
Fig. 4-60	炭酸化前と炭酸化後の反応固体の細孔容積累積分布	65
Fig. 4-61	炭酸化前と炭酸化後の反応固体の細孔径分布 ((a) 炭酸化前 , (b) 炭酸化後)	66
Fig. 4-62	炭酸化後の反応固体の細孔径分布 ((a) 供給圧力2MPa, (b) 供給圧力0.1MPa)	68
Fig. 4-63	反応固体の細孔径分布に対する繰り返し操作の影響 ((a) 1サイクル後 , (b) 3サイクル後 , (c) 5サイクル後)	70
Fig. 4-64	反応固体の細孔容積累積分布	72
Fig. 5-1	プログラムフロー	75
Fig. 5-2	細孔モデル	76
Fig. 5-3	ペレットモデル	77
Fig. 5-4	CaO転化率の経時変化 (解析結果)	79
Fig. 5-5	ペレット中心からの距離とCaO転化率の関係 (解析結果)	80
Fig. 6-1	CO ₂ 回収プロセスの概念図	82

表目次

Table 1	無機化合物熱力学データ ⁸⁾	8
Table 2	実験条件 (CO ₂ 濃度依存性 at T=773K)	20
Table 3	実験条件 (反応温度依存性 at PCO ₂ , 0=0.9MPa)	26
Table 4	繰り返し反応によるペレットの重量変化	32
Table 5	分析条件 (XRD)	35
Table 6	反応固体の細孔容積、BET比表面積 (1) (測定範囲：細孔半径1～200nm)	67
Table 7	反応固体の細孔容積、BET比表面積 (2) (測定範囲：細孔半径1～200nm)	71

使用記号

A:	頻度因子	$[(\text{m}^3/\text{mol})^{3/2}/\text{s}]$
C:	濃度	$[\text{mol}/\text{m}^3]$
C _{CO2} :	CO ₂ 濃度	$[\text{mol}/\text{m}^3]$
C _{CaO} :	酸化カルシウム濃度	$[\text{mol}/\text{m}^3]$
D _{ab} :	分子拡散係数	$[\text{m}^2/\text{s}]$
D _e :	有効拡散係数	$[\text{m}^2/\text{s}]$
D _k :	Knudsen 拡散係数	$[\text{m}^2/\text{s}]$
E _a :	活性化エネルギー	$[\text{J}/\text{mol}]$
K _p :	平衡定数	$[-]$
M _{CaO} :	CaO 分子量	$=56.08 \text{ g}/\text{mol}$
M _a , M _b :	分子量	$[\text{g}/\text{mol}]$
P ⁰ :	標準圧力	$=1\text{atm}$
P:	圧力	$[\text{atm}]$
P _{CO2*} :	平衡分解圧	$[-]$
P _{CO2} :	CO ₂ 分圧	$[\text{atm}]$
P _a :	貯蔵槽圧力	$[\text{MPa}]$
P _a ':	貯蔵圧力	$[\text{MPa}]$
P _b :	反応槽圧力	$[\text{MPa}]$
R:	ペレット半径	$[\text{m}]$
R:	気体定数	$[\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})]$
T:	温度 (実験条件では反応温度)	$[\text{K}]$
V _{CO2} :	吸収 CO ₂ 体積	$[\text{cm}^3]$
V _{CaO} :	CaO の占める体積	$[\text{m}^3]$
V _X :	CaO 転化率 X 時の CaO と CaCO ₃ の占める体積	$[\text{m}^3]$
V _a :	貯蔵槽内容積	$[\text{cm}^3]$
V _{absorbent} :	吸収剤体積	$[\text{cm}^3]$
V _b :	反応槽内容積	$[\text{cm}^3]$

V_{pellet} : みかけのペレット体積 $[\text{m}^3]$
 W_{CaO} : CaO ペレット充填量 $[\text{g}]$
 X_{CaO} : CaO 転化率 $[-]$
 k : 速度定数 $[(\text{m}^3/\text{mol})^{3/2}/\text{s}]$
 m, n : 次数 $[-]$
 r : ペレット中心からの距離 $[\text{m}]$
 r : 反応速度 $[\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})]$
 r_{p0} : 初期細孔半径 $[\text{m}]$
 r_p : 細孔半径 $[\text{m}]$
 t : 時間 $[\text{s}]$
 ΔG^0 : 標準反応ギブス関数 (at T) $[\text{kJ}/\text{mol}]$
 ΔG_T : 反応ギブス関数 (at T) $[\text{kJ}/\text{mol}]$
 ΔH^0 : 標準エンタルピー $[\text{kJ}/\text{mol}]$
 ΔS^0 : 標準エントロピー $[\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})]$
 Δn_{CO_2} : CO_2 吸収量 $[\text{mol}]$
 Ω_D : 拡散に対する衝突積分 $[-]$
 ε : 空隙率 $[-]$
 λ : 平均自由行程 $[\text{m}]$
 σ_{ab} : 分子の衝突直径 $[\text{\AA}]$
 τ : 屈曲率 $[-]$

第1章「緒言」

1. 1 核燃料サイクルとサイクル機構における廃棄物処理

資源の乏しいわが国はエネルギーの海外依存度が極めて高く、諸外国の情勢に大きく影響される。原子力エネルギーの安全かつ効率的な開発は、安定したエネルギーの供給に必要不可欠で、原子力発電は日本の総電力発電電力量の約 30%を占めている。

原子力発電の燃料として使われるウランは、少量で大きなエネルギーを出すといった大きな利点がある。ウラン鉱山で採掘したウラン鉱石は、精錬・転換・濃縮などの工程を経て原子炉の中で燃やされる。燃え残った使用済み燃料を再処理して、燃え残ったウランを回収すると、それらは新しい燃料として利用できる。このように使用済み燃料の再処理を繰り返せば、ウラン資源を数倍から数十倍も有効に活用できる。この核燃料サイクルの流れを Fig.1-1 に示す。

サイクル機構はわが国の将来のエネルギーを確保するため、原子力の平和利用に限る新しいタイプの原子炉と核燃料の開発を目的とした機構である。原子炉の分野では高速増殖炉の自主開発、核燃料の分野では製錬転換、ウラン濃縮、使用済み核燃料の再処理、プルトニウム燃料の製造加工、廃棄物処理など幅広い技術開発を進めている。廃棄物処理技術としては近年、研究センターの整理・縮小のため、廃棄物の処理・処分法を確立することが急務となっている問題がある。

この核燃料サイクルにおいて、ウラン転換工場・ウラン濃縮工場におけるプロセス排気ガス中のウランは、通常、フッ化ナトリウム(NaF)を充填材としたケミカルトラップで除去されている。NaF はその吸着効果の低下により交換しているが、ウラン転換・ウラン濃縮運転の経過に伴い、放射性廃棄物として管理すべき NaF 量は増加していく。したがって、研究センターの整理・縮小のために、NaF に吸着されたウランは脱離し、可能であれば NaF とともに再利用することが好ましい¹⁾。そこで現在、NaF からのウランを効率よく、かつ、二次廃棄物を発生することなく抽出する技術として超臨界二酸化炭素抽出が注目されている。

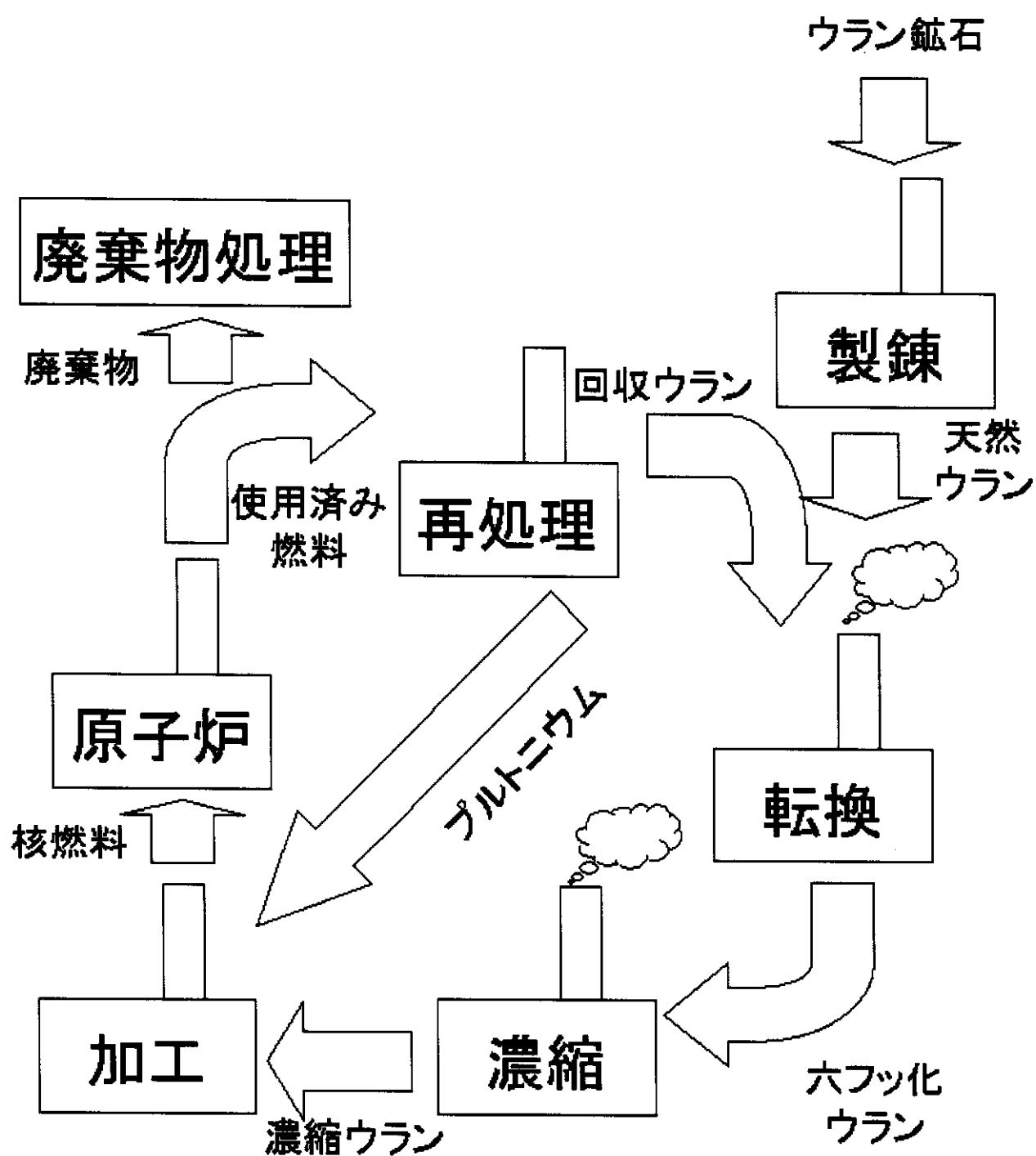


Fig. 1-1 核燃料サイクルの流れ

1. 2 超臨界二酸化炭素抽出²⁾

放射性物質を対象とする原子力分野の特殊性のために、用いられる分離法には以下のような高度な要求が課せられる。

- (1) 分離効率、選択性が高いこと
- (2) 安全性が高いこと
- (3) 迅速であること（試薬等の放射性分解を避けるためにも必要）
- (4) 工程管理が容易であり、遠隔性、自動制御性が高いこと
- (5) 廃棄物発生量ができるだけ少量であること

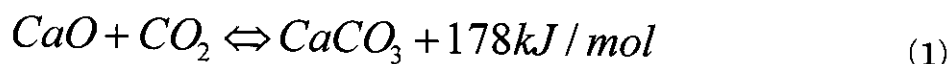
等である。ここで、最近大いに注目されているのが超臨界二酸化炭素を抽出媒体とする分離法である。超臨界抽出は超臨界流体の高い溶解力と溶媒－溶質分離の容易性から多くのプロセスへの応用が検討されているが、高温・高圧操作を伴うため消費エネルギーも大きく、実用化に向けての大きな問題となっている。さらに分離時に発生する大量の溶媒流体を回収・再利用することは、プロセス実働における効率の観点から重要になってくる。

一般に超臨界 CO₂ 抽出プロセスでは温度は比較的低く、ガスの毒性も低いため、食品業界ではコーヒーの脱カフェイン工程などで実用化もされており、その他の産業でも実用化され応用化が検討されているが、CO₂ の温室効果ガスとしての影響を考えると分離後の媒体 CO₂ の回収は重要な問題で、可能な限り排出することなく再利用されることが望ましい。放射性物質を対象とする超臨界二酸化炭素抽出法には、上記の要求の多くを満たす方法としての期待が寄せられているが、抽出に用いられた CO₂ は放射性物質に触れていた履歴を持つため大気に放出することなく回収・再利用することが必要となる。超臨界二酸化炭素抽出法はクローズドシステムとして使用後の CO₂ を回収・再利用できると考えられているが、抽出操作における減圧時に、CO₂ を回収することで、プロセスの小型化や分離効率の向上が期待できる。また、運転の停止時や装置のメンテナンス時には一時的に装置から CO₂ 回収する方法が必要であり、同時に事故などによる CO₂ の放出に対応すべく急速に CO₂ を回収する保全システムの開発も求められるであろう。

1. 3 CO₂の回収技術

CO₂の回収方法は、アルカノールアミンや炭酸カリウムの水溶液を吸収剤として使用する化学吸収法、ゼオライト等の吸着剤を使用する物理吸着法、膜により分離する方法や、藻類のような生物を利用する方法などがある。³⁾

本研究では、炭酸化・脱炭酸化反応（(1) 式）を安定して繰り返す⁴⁾反応固体である酸化カルシウムをCO₂吸収剤として使用することを検討する。



酸化カルシウムは常圧下での炭酸化（反応温度 923K、CO₂分圧 1atm）では、体積基準（吸収気体体積／反応固体体積）のCO₂吸収能はCaO 反応率 0.6 で約 100 倍⁵⁾にもなり、これはアミン系水溶液等を用いた化学吸収、ゼオライト等を用いた物理吸着によるCO₂の回収法⁶⁾として比較して上回るものであった（Fig.1・2）。また、酸化カルシウムは天然資源として豊富なため非常に安価であること、毒性・腐食性がないため取り扱いが容易であること、常温・常圧下での安定性からCO₂回収後の保存が容易であるといった利点がある。

1. 4 本研究の目的

超臨界プロセスから排出されるCO₂を回収・再利用するシステムの設計のため、酸化カルシウムを用いた高圧CO₂の吸収・放出実験を行う。まずCO₂回収・再利用システムの最適な各種反応条件、反応器形状の予測・決定に有用なCO₂吸収反応に関する反応速度解析、反応固体の構造解析、反応特性の数値解析を行い、次に酸化カルシウムの高圧CO₂の吸収反応と脱炭酸化によるCO₂放出反応の繰り返し実験を行い、酸化カルシウムのCO₂高圧下での繰り返し反応特性を評価することを目的とする。

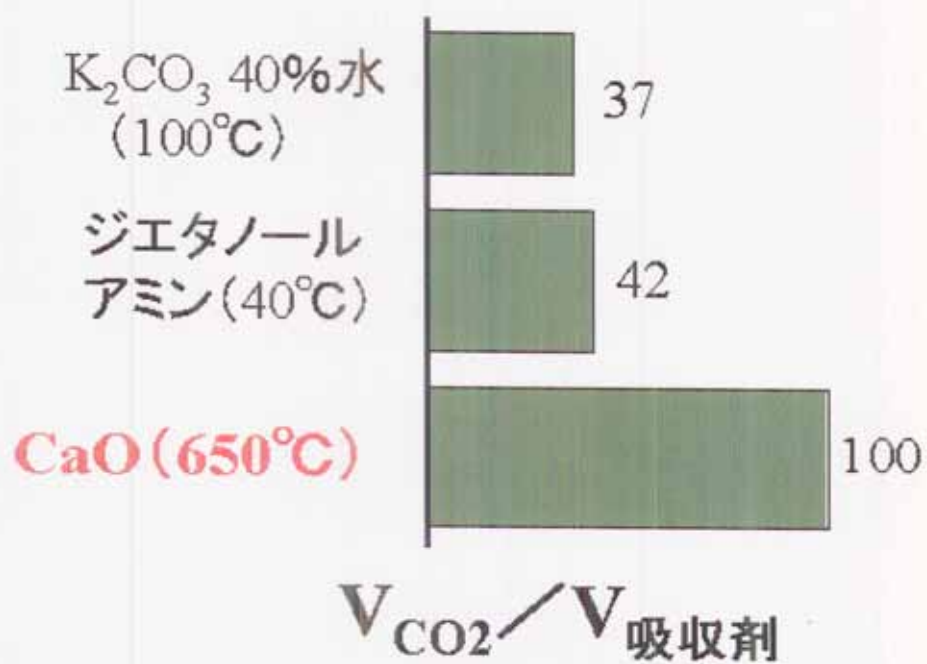


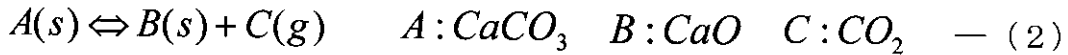
Fig.1-2 体積基準のCO₂吸収能

第2章「理論」

2. 1 炭酸化・脱炭酸化反応⁶⁾

炭酸カルシウムの平衡分解圧と温度の関係は以下のようにして求まる。

炭酸カルシウムの脱炭酸化反応は (2) 式で表せる。



CO₂ が唯一のガス成分であるので平衡定数は (3) 式となる。

$$K_p = P_{CO_2} / P^0 = P_{CO_2}^* \quad - (3)$$

(2) 式の反応において温度 T における反応ギブズ関数は (4) 式となる。

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln K_p \quad - (4)$$

反応が平衡のとき $\Delta G_T = 0$ なので (3)、(4) 式より

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p = -RT \ln P_{CO_2}^* \quad - (5)$$

また、ギブズ関数の温度依存性を示す *Gibbs-Helmholtz* の式は (6) 式で表せる。

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_T^0}{T} \right) \right]_p = -\frac{\Delta H^0}{T} \quad - (6)$$

ここで (5)、(6) 式より (7) 式を得る。

$$\frac{d \ln P_{CO_2}^*}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad - (7)$$

(7) 式より平衡分解圧 $P_{CO_2}^*$ と温度 T の関係式 (8) 式が求まる⁷⁾。

$$\ln P_{CO_2}^* = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S^0}{R} \quad - (8)$$

(8) 式において Table1 の熱力学データ⁸⁾ を用いると (9) 式が算出される。この関係を Fig.1-2 に示した。Fig.1-3 では直線上のある温度・圧力条件にたいして低温・高圧側で炭酸化、高温・低圧側で脱炭酸化反応が起こることが読み取れる。

$$\log P_{CO_2}^* = \frac{-9.312 \times 10^3}{T} + 8.387 \quad - (9)$$

2. 2 炭酸化反応の速度式⁹⁾

(1) 式の正反応の速度式について本研究では以下のように定義した。反応速度 r は、反応のべき数の積で表されることが多く、(10) 式のように書ける。

$$r = k C_{CaO}^m C_{CO_2}^n \quad - (10)$$

さらに、当研究室の既存の研究⁴⁾ では、反応速度の CaO 濃度、 CO_2 濃度依存性を検討したところ、 m 、 n に関して (11) 式のような結果を得た。

$$r = k C_{CaO}^{1.5} C_{CO_2} \quad - (11)$$

そこで、本研究では (11) 式を用いた反応速度論解析をすることとした。また、反応速度の温度依存性を検討するため、分子衝突説 (collision theory) あるいは遷移状態説 (transition-state theory) から導かれる理論式の近似である Arrhenius の式 ((12) 式) を用いた。

$$k = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad - (12)$$

Table 1 無機化合物熱力学データ⁸⁾

	M (g/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/(K·mol))	C_p (J/(K·mol))
CO ₂ (g)	44.01	-393.51	213.74	37.11
CaO(s)	56.08	-635.09	39.75	42.80
CaCO ₃ (s)	100.09	-1206.9	92.9	81.88

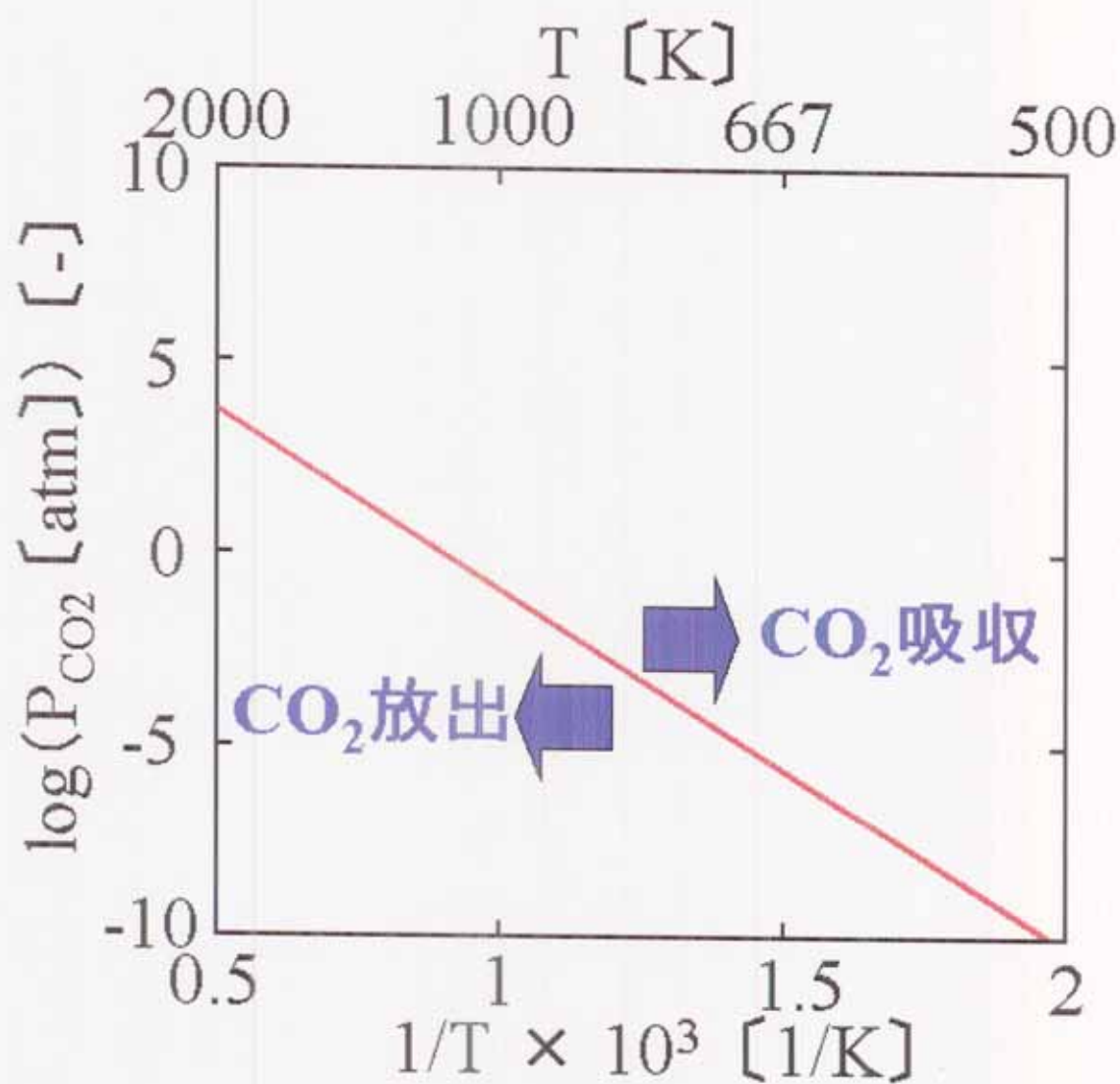
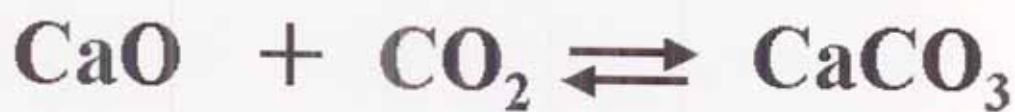


Fig. 2-1 平衡分圧と温度の関係

第3章「実験」

3. 1 CO₂吸収剤(CaO ペレット)の作製

本研究で使用した CO₂吸収剤は炭酸化カルシウムを円柱状に成型し、焼成したものである。作製手順は以下に説明する (Fig.3-1)。まず、炭酸カルシウム粉末 (純正化学製 試薬特級 炭酸カルシウム) に純水を重量比で約 5 : 2 の割合で加え、十分に混合し成形性をもたせた。次に真鍮製のパイプ (内径 4mm) の内部に調製した炭酸カルシウム・水混合物を詰め、真鍮の棒で (外径 4mm) で押し出し成型を行った。棒状になって押し出された炭酸カルシウム・水混合物を約 4mm に切断し、円柱状にした。これを 24 h 室内で乾燥させた後、電気炉によってカ焼 (1000℃、3h) することで、炭酸カルシウムから CO₂が脱離し、多孔性の酸化カルシウムペレットが出来上がる。こうして調製した酸化カルシウムの平均は直径 3mm、長さ 3mm、密度 0.8g/cm³であった。

3. 2 実験装置

本実験装置は超臨界 CO₂供給装置と CO₂吸収実験装置で構成されている。装置概略図を Fig.3-2 に示した。まず超臨界 CO₂供給装置について説明する。サイホン付き液化二酸化炭素ポンプを開け、配管部へ液化 CO₂を送り込む。配管部はチラーユニットからの冷媒循環により CO₂は液体状態に保たれ、液体用ポンプにより循環可能になっている。次に保圧弁で任意の圧力に昇圧し、予熱ヒーター部に送り込み加熱することで超臨界二酸化炭素を CO₂吸収実験装置へ供給できる。実際には本研究では超臨界 CO₂の供給は行っておらず、最高で 2MPa 程度の高圧 CO₂を供給した。次に CO₂吸収実験装置について説明する。貯蔵槽 (内容積 216cm³) と反応槽 (内容積 60cm³) の 2 槽からなっており反応槽内には作製した CO₂吸収剤を充填できるバスケット (内容積 7.3cm³) (Fig.3-3) が取り付けられている。2 槽はともに SUS316 製の圧力容器で 35MPa、300℃の設計仕様になっており、常圧および本実験の圧力条件内では 600℃付近までの加熱操作も可能である。2 槽間には高圧用ニードルバルブがあり、これを開放し貯蔵槽から反応槽へ高圧 CO₂を供給することで、CO₂吸収実験を行うことができる。また、2 槽の温度、圧力データの経時変化はそ

れぞれ温度センサーと圧力センサーで測定され、PC で連続的に記録することが可能になっている。

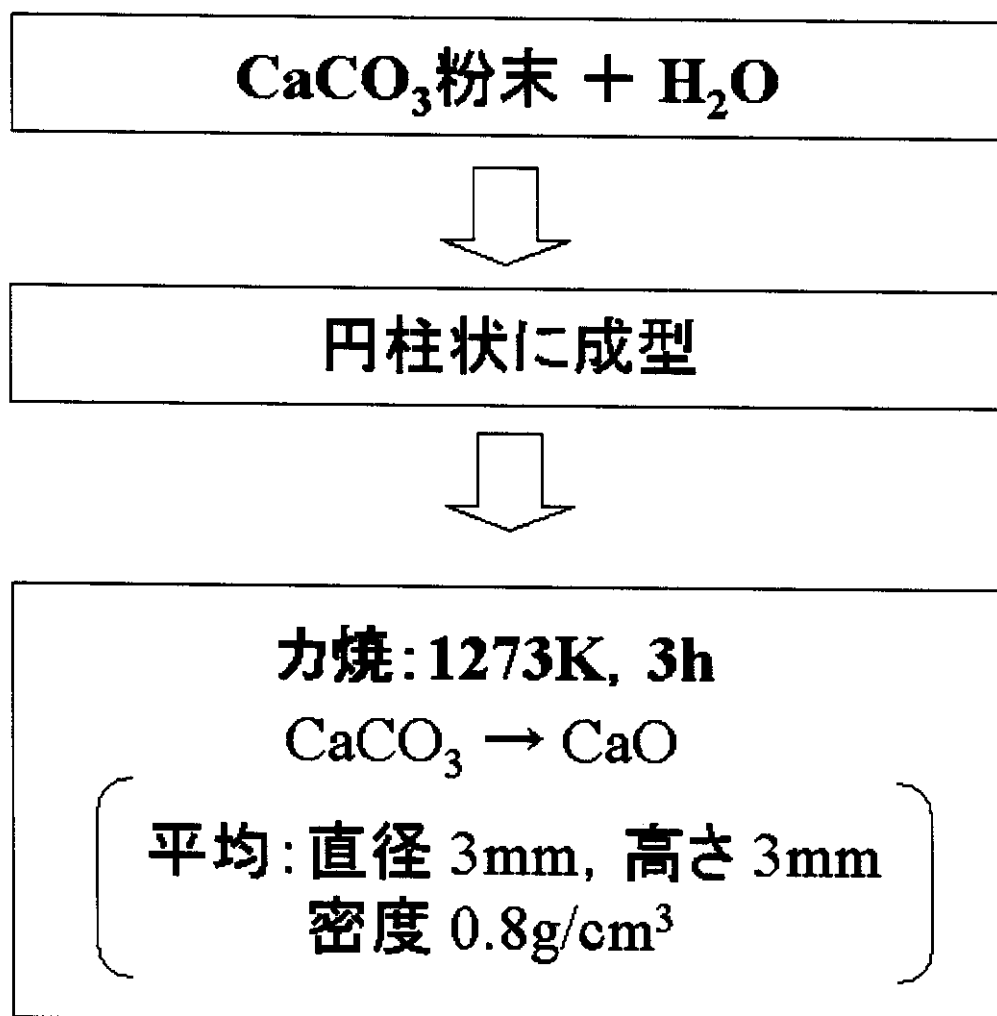
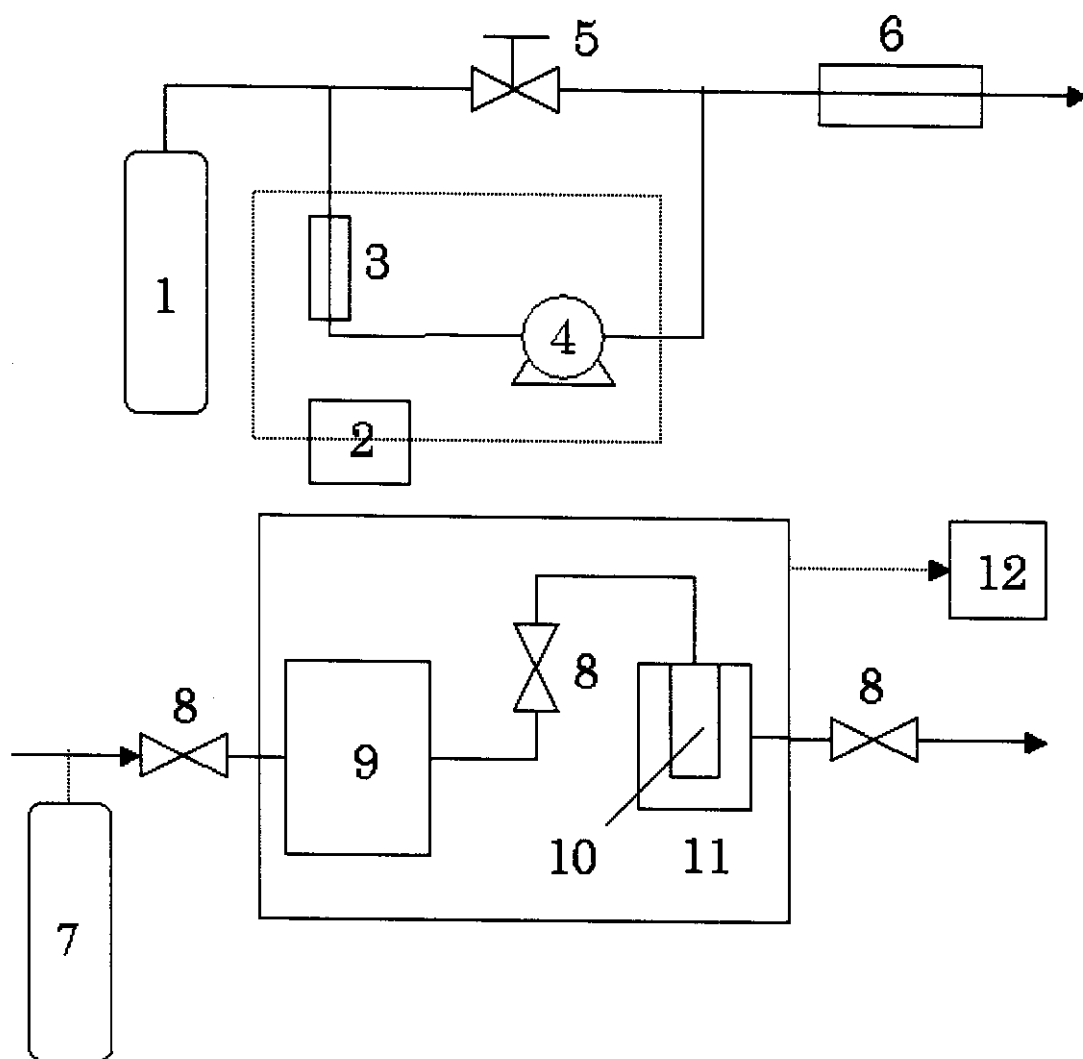
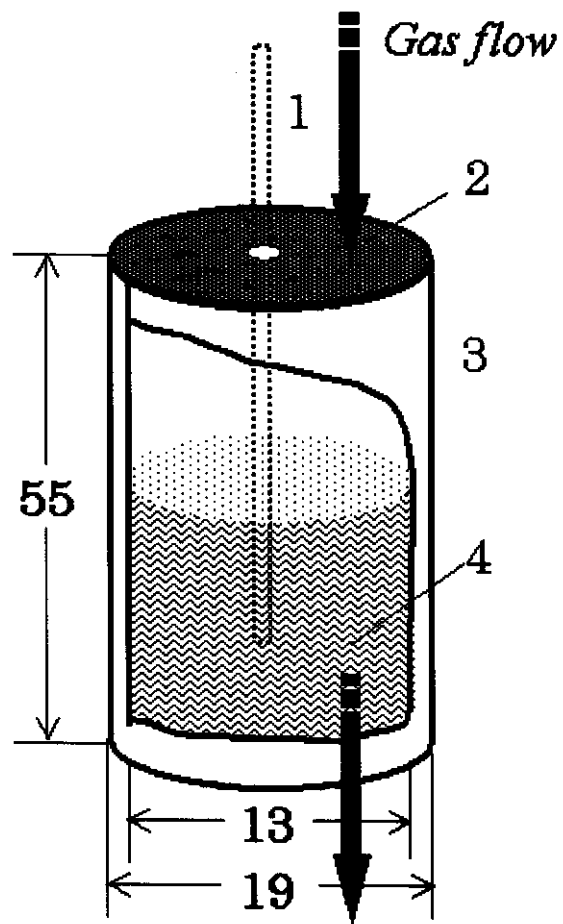


Fig. 3-1 試料作製フロー



- | | |
|------------------------------|----------------------|
| 1. CO ₂ | 7. N ₂ |
| 2. Chiller unit | 8. Valve |
| 3. Cooler | 9. Storage tank |
| 4. Pump | 10. CaO pellet layer |
| 5. Pressure-regulating valve | 11. Reaction tank |
| 6. Heater | 12. PC |

Fig. 3-2 実験装置概略図



1. Thermocouple
2. Gas filter
3. Basket
4. CaO pellet layer

Fig. 3-3 ペレット充填槽

3. 3 実験方法

3. 3. 1 炭酸化反応 (CO₂ 吸収反応)

まず反応槽内のバスケットに作製した CO₂ 吸収剤を任意の重量で充填する。CO₂ 吸収剤は Fig.3-1 の作製法で酸化カルシウムベースの試料になっているが、電気炉からバスケットへの充填の過程で外気に触れるため、バスケット内へ充填後、前処理として減圧状態で 650°C、2.5h 保持し、反応温度まで降温した。次に反応温度まで昇温した貯蔵槽に任意の圧力の CO₂ を貯蔵した。2 槽間のバルブを開放し、反応槽に CO₂ を供給し CO₂ 吸収実験を行った。測定した圧力、温度データをもとに、貯蔵槽に一度貯蔵した CO₂ 物質質量と CO₂ 吸収反応後の CO₂ 物質質量の差から CO₂ 吸収量を算出し、CaO 転化率に換算した ((13)、(14) 式)。

CO₂ 吸収量 Δn_{CaO} は

$$\Delta n_{CO_2} = \frac{P'_a \times V_a - (P_a \times V_a + P_b \times V_b)}{RT} \quad [mol] \quad - (13)$$

したがって、CaO 転化率 X_{CaO} は

$$X_{CaO} = \frac{\Delta n_{CO_2}}{w_{CaO} / M_{CaO}} \quad [-] \quad - (14)$$

3. 3. 2 脱炭酸化反応 (CO₂ 放出反応)

脱炭酸化反応実験は、貯蔵槽 (温度 923K) を通して反応槽 (温度 923K) へ窒素を 260ml/min の流量で 15 時間流し、反応前、反応後のペレットの重量を測定した。本報告での脱炭酸化反応実験はすべて上記の条件で行っている。

3. 4 反応固体の構造分析

3. 4. 1 反応固体の X 線回折分析

反応固体の形状変化を観察するために(a),(b),(c),(d)の試料（ペレット）乳鉢ですりつぶして粉状にして、X 線回折装置（Rigaku、ROTAFLEX）を使用して観察した。分析条件は電圧 40kV、電流 80mA であった。

(a) CaCO_3 粉末

(b) CaO ペレット

(c) 炭酸化後のペレット

(d) 脱炭酸化（電気炉で 1273K、3 時間加熱）後のペレット

3. 4. 2 反応固体の形状観察

反応固体の形状変化を観察するために(a),(b),(c),(d)の試料（ペレット）を乳鉢ですりつぶして粉状にしたもの、またはその断面をフィールドエミッション型走査電子顕微鏡（日本電子、JSM-6301F Scanning Microscope）を使用して観察した。分析条件は加速電圧 15kV、加速電流 約 $1 \times 10^{-11} \text{A}$ であった。

3. 4. 3 反応固体の比表面積と細孔径分布の測定

炭酸化前、炭酸化後、さらに炭酸化・脱炭酸化を繰り返した後の反応固体の細孔構造を調べるために、反応固体の比表面積と細孔径分布を窒素吸脱着分析装置（Coulter、OMNISORP 100CX 型）により測定した。

第4章「結果と考察」

4. 1 CO₂濃度依存性

Fig.4-1 に反応温度を $T=773\text{K}$ に一定とし、反応圧力 $P_{\text{CO}_2,0}$ を 0.9、1.3、1.7、1.9、2.4MPa と変えたときの CaO 転化率の経時変化を示す。実験条件を Table 2 に示す。また、一例として $P_{\text{CO}_2,0}=1.9\text{MPa}$ におけるペレット体積基準 CO₂ 濃度の経時変化を Fig.4-2 に示す。急速な炭酸化反応により CaO 転化率は最大で約 0.45 を得た。またペレットは高圧 CO₂ により破壊されることの無い耐久性を示すことを確認した。

反応の前半では $P_{\text{CO}_2,0}=2.4\text{MPa}$ を除いては反応圧力 $P_{\text{CO}_2,0}$ の増加に伴って反応速度も大きくなることが分かる。CaO の炭酸化反応は初期の速い反応である反応律速過程と遅い反応の拡散律速過程に別けられるが、本実験では反応律速過程から拡散律速過程に移行する段階で反応速度と最終転化率の関係が逆転している。これは、反応速度が大きいとペレットあるいはペレットを構成する一次粒子の外表面での反応が急速に起きるため、より速く細孔を閉塞させ、ペレット中心方向への CO₂ の拡散を阻害するためだと考えている。このことは数値解析の定性的結果からも推測された。

Fig.4-2 の傾きより、反応初期 0～5 s における反応速度を求め(他の条件も同様)、反応速度と CO₂ 初期濃度との関係を Fig.4-3 に示した。 $P_{\text{CO}_2,0}=2.4\text{MPa}$ を除いては比例関係となることから (10) 式において $n=1$ 、つまり (11) 式と同様、CO₂ 濃度に対して 1 次になることを確認した。 $P_{\text{CO}_2,0}=2.4\text{MPa}$ において他の条件と比較して転化率が低く、反応速度も小さくなったのは、装置の形状を起因とする温度降下の影響であると考えられる。ペレット充填層温度の経時変化を Fig.4-4 に示す。 $P_{\text{CO}_2,0}=2.4\text{MPa}$ において 0s 直後に温度降下がみられる。高圧 CO₂ は貯蔵槽から 1/8 インチサイズの細い配管を介して反応槽へ一気に供給されるため断熱膨張が起き温度降下をもたらしたと考えている。したがって、他の圧力条件においても断熱膨張の影響を受けていると予想されるが、炭酸化反応の発熱が断熱膨張による温度降下を補う温度上昇をもたらす、見かけ上温度降下がない状態に保たれていると考えられる。いずれにしろ、より高圧での実験を有効に行うためには、貯蔵槽から反応槽

への CO_2 の供給方法や装置各部の加熱方法等を検討する必要がある。また、Fig.4-1 と Fig.4-4 の比較より試料充填層の最大温度が高いほど最終転化率が高いという関係性が得られた。このことは反応した CaO の物質量、つまり CaO 転化率が大きいほど炭酸化反応に伴う発熱量が多いことを実験的に示したものである。また、炭酸化反応による発熱が、さらに反応を促進した結果であると考えられる。

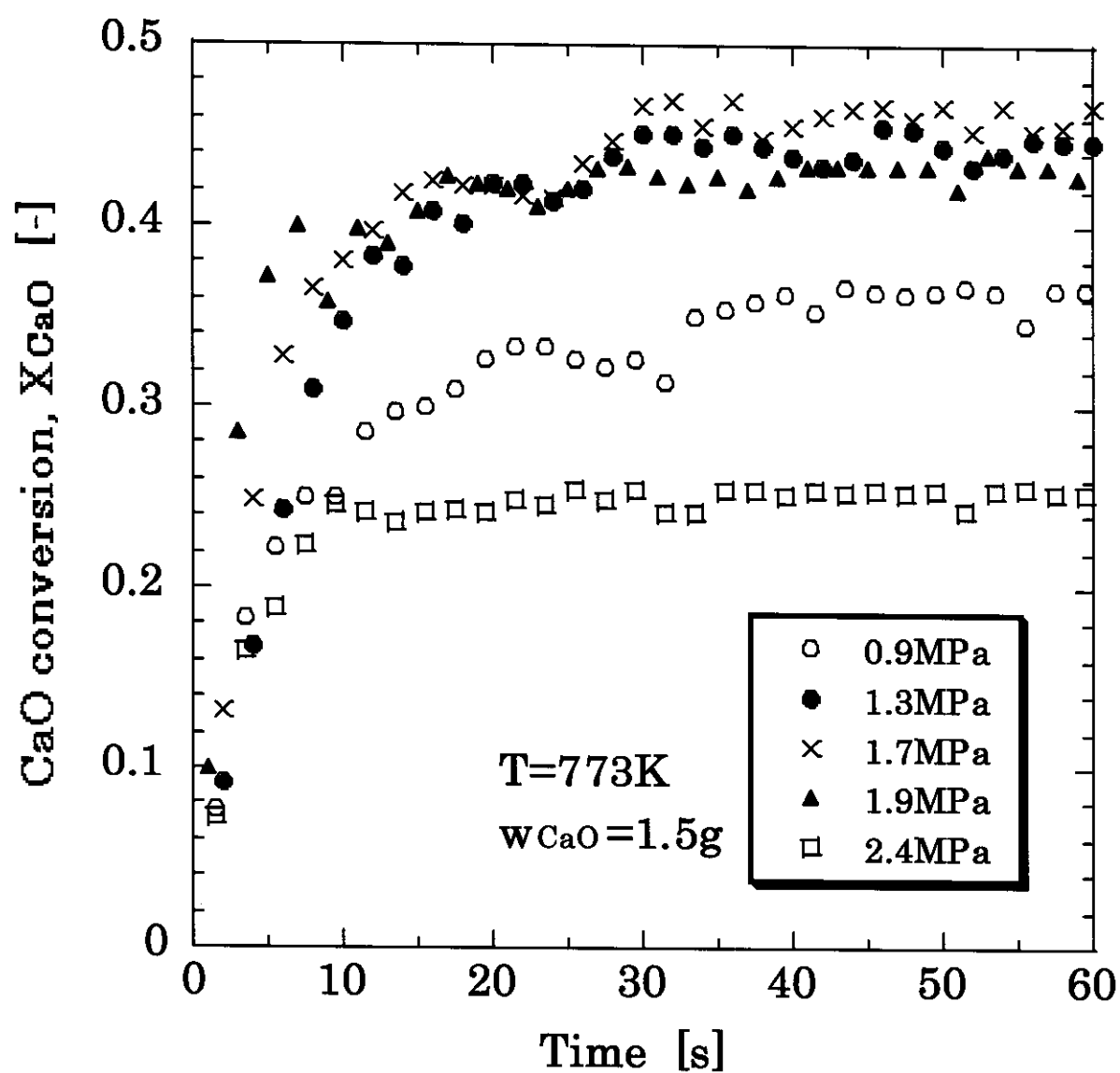


Fig. 4-1 CaO転化率の反応圧力依存性

Table 2 実験条件 (CO₂濃度依存性 at T=773K)

	PCO _{2,0} (MPa)	wCaO (g)
①	0.9	1.51
②	1.3	1.55
③	1.7	1.54
④	1.9	1.52
⑤	2.4	1.54

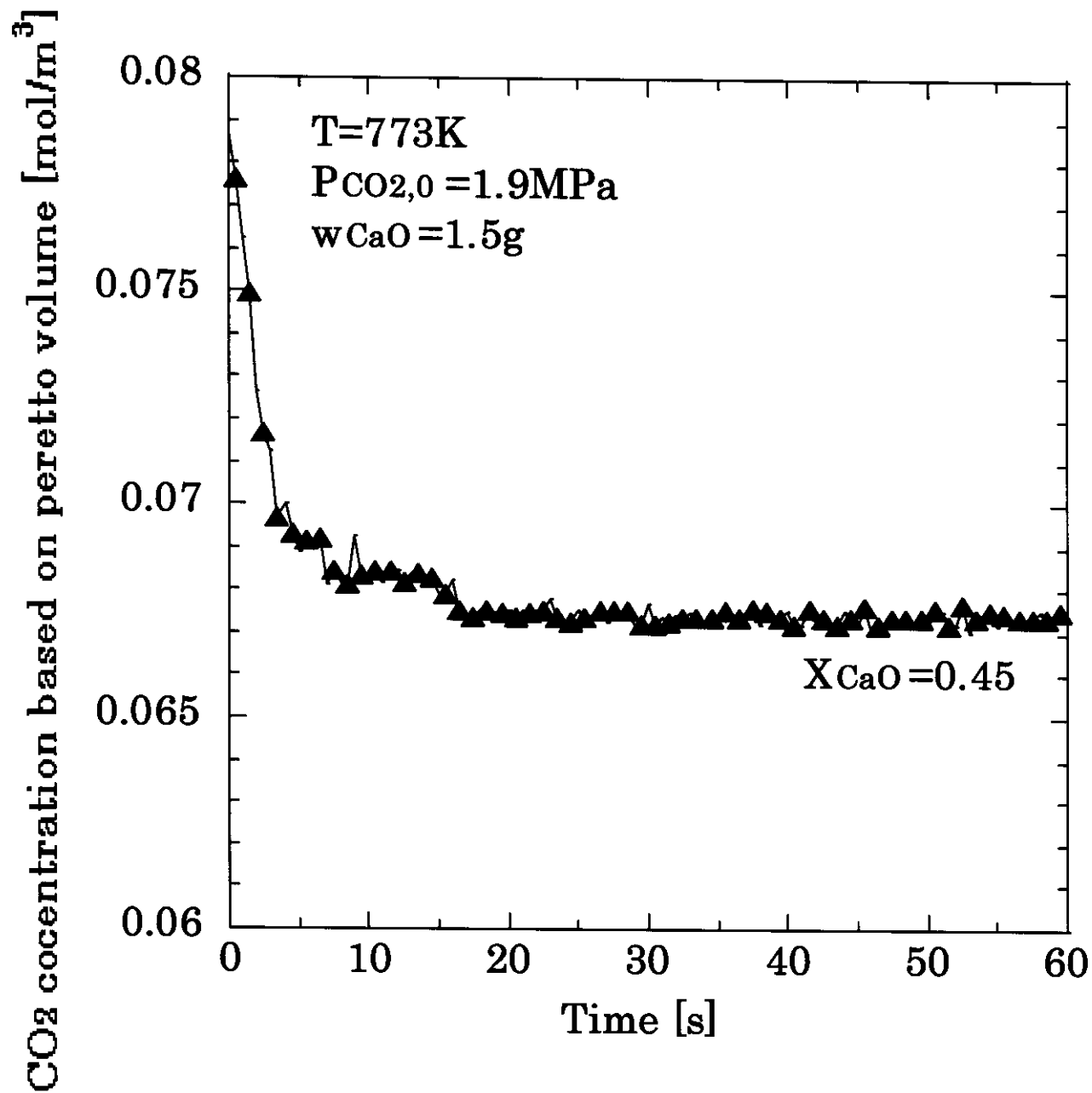


Fig. 4-2 ペレット体積基準CO₂濃度の経時変化

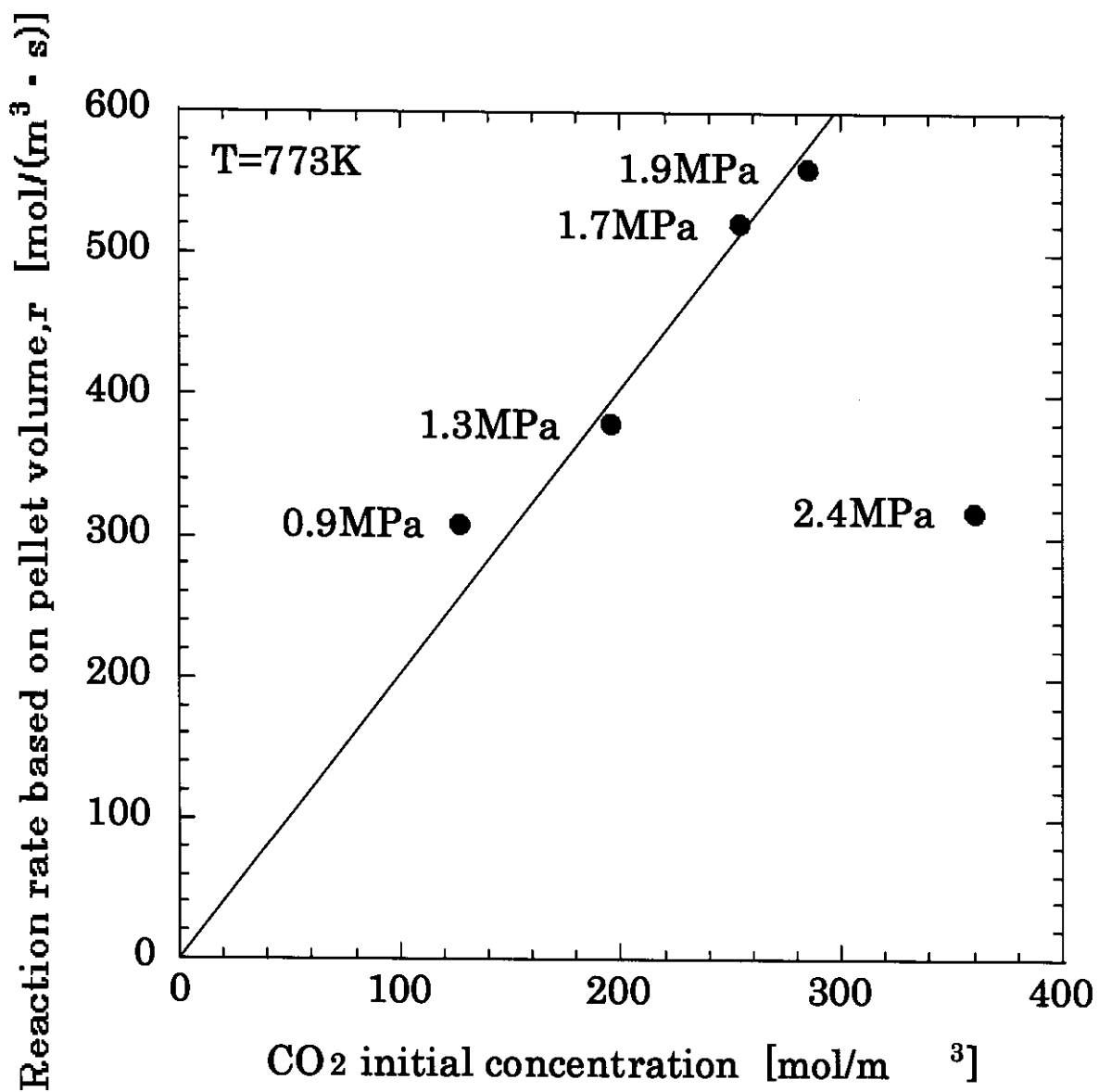


Fig. 4-3 反応初期における反応速度のCO₂濃度依存性

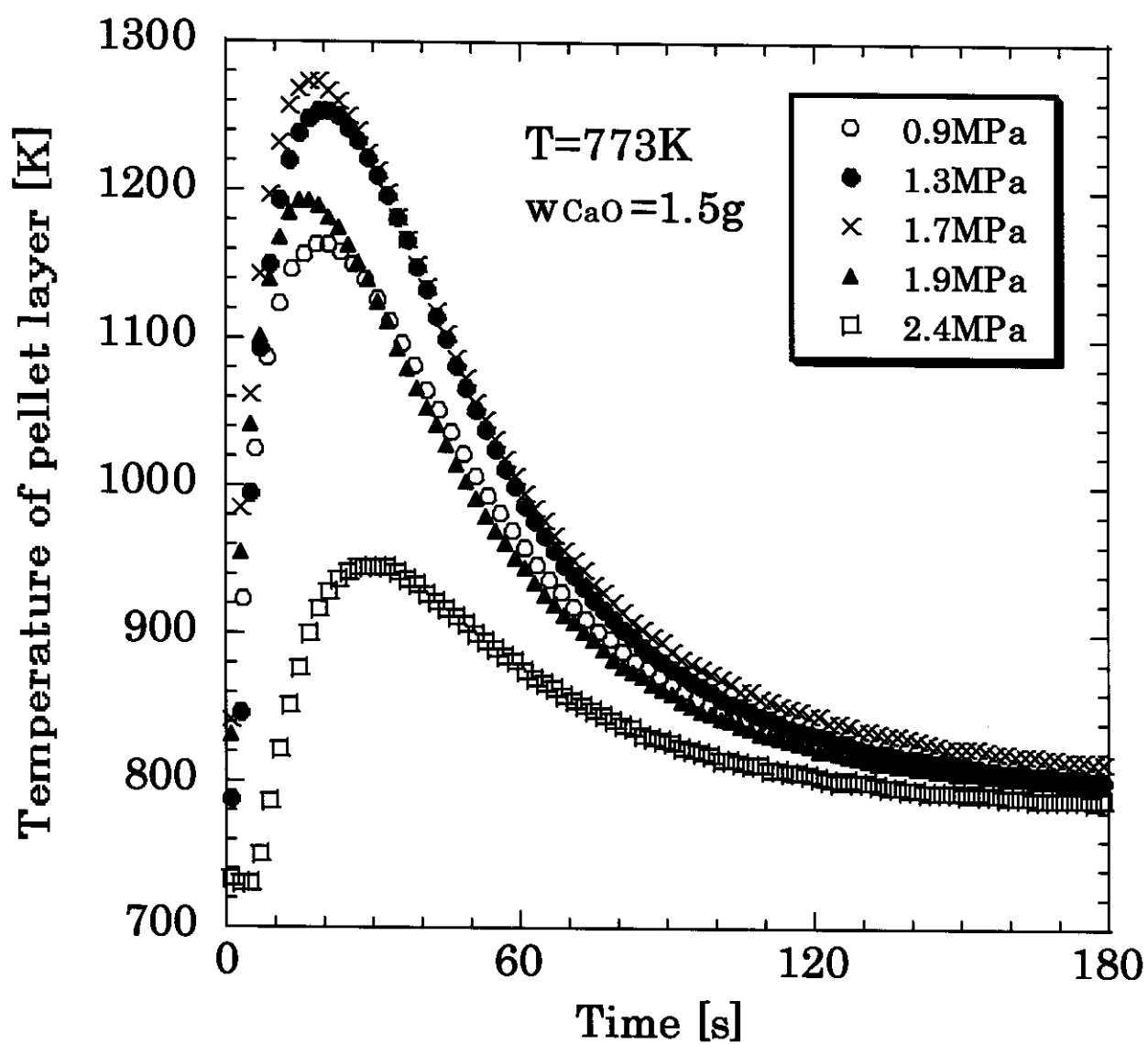


Fig. 4-4 試料充填層温度の経時変化

4. 2 反応温度依存性

Fig.4-5 に反応圧力を $P_{\text{CO}_2,0}=0.9\text{MPa}$ に一定とし、反応温度を $T=673, 723, 773\text{K}$ と変えたときの CaO 転化率の経時変化を示す。実験条件を Table3 に示す。反応の前半では反応温度 T の上昇に伴って反応速度も大きくなることが分かる。また、反応律速過程から拡散律速過程に移行する段階で反応速度と最終転化率の関係が逆転するのは、前節と同様の原因であると考えられる。このことから、反応圧力、反応温度は共に、転化率を最大とするための最適条件が存在し、この最適条件はペレット、ペレットを構成する一次粒子、装置の大きさ、形状等の影響を受けることが予想される。

反応初期 0~5 s における反応速度を求め、(1 1) 式より反応速度定数を算出し Arrhenius plot を Fig.4-6 にとった。ここで、923K のデータは(1 1)式を決定した既存の研究によるデータである。グラフは直線性を示し、直線の傾きから反応の活性化エネルギー $E_a=44.8\text{kJ/mol}$ が求められた。また縦軸との切片から頻度因子も求められ、本実験条件の範囲において (1 5) 式が成り立つことが分かった。

$$k = 3.54 \times 10^{-2} \exp\left(\frac{-44.8 \times 10^3}{RT}\right) \quad \text{— (1 5)}$$

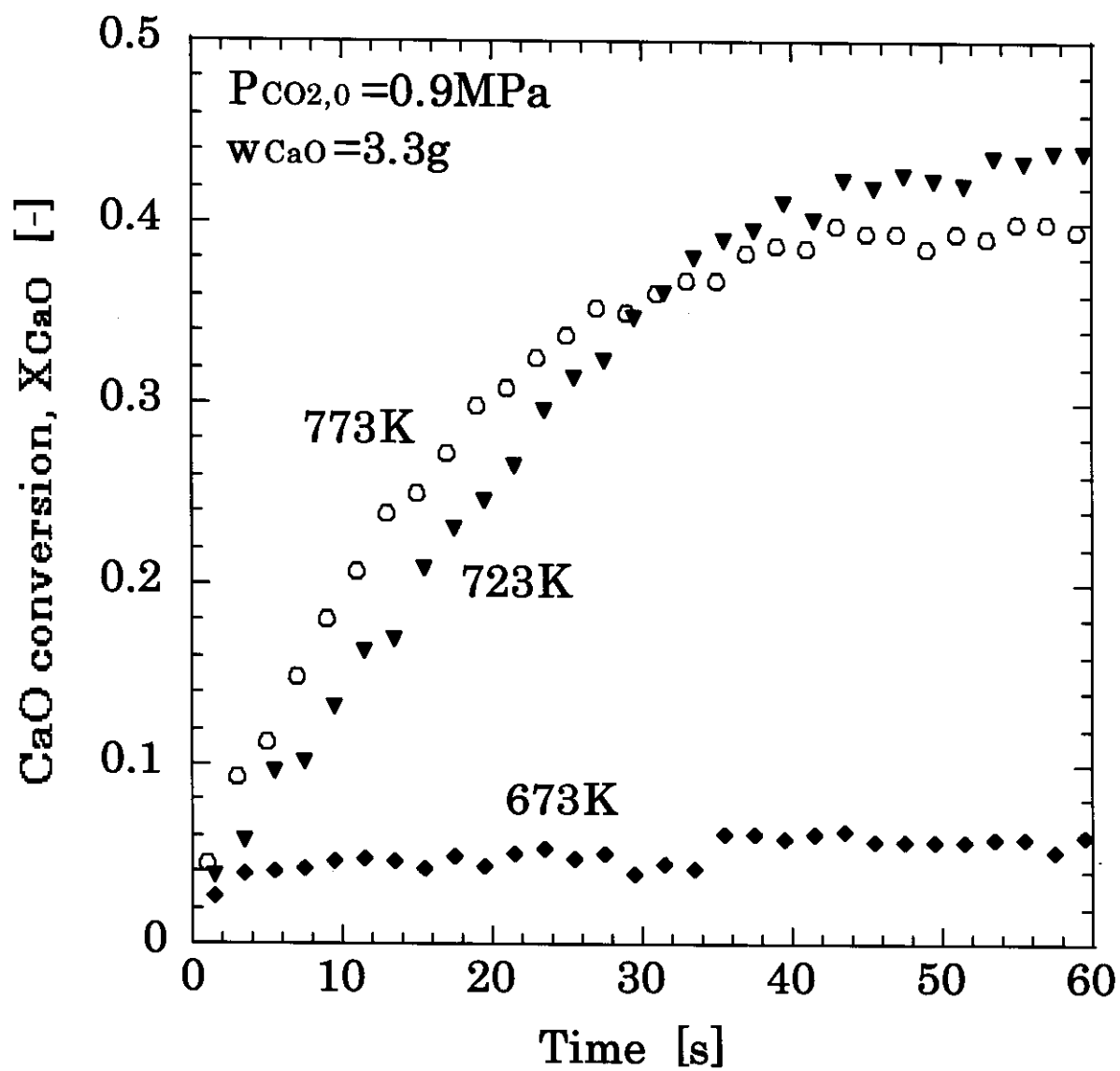


Fig. 4-5 CaO転化率の反応温度依存性

Table 3 実験条件 (反応温度依存性 at $\text{PCO}_2, 0=0.9\text{MPa}$)

	T (K)	wCaO (g)
⑥	673	3.32
⑦	723	3.25
⑧	773	3.33

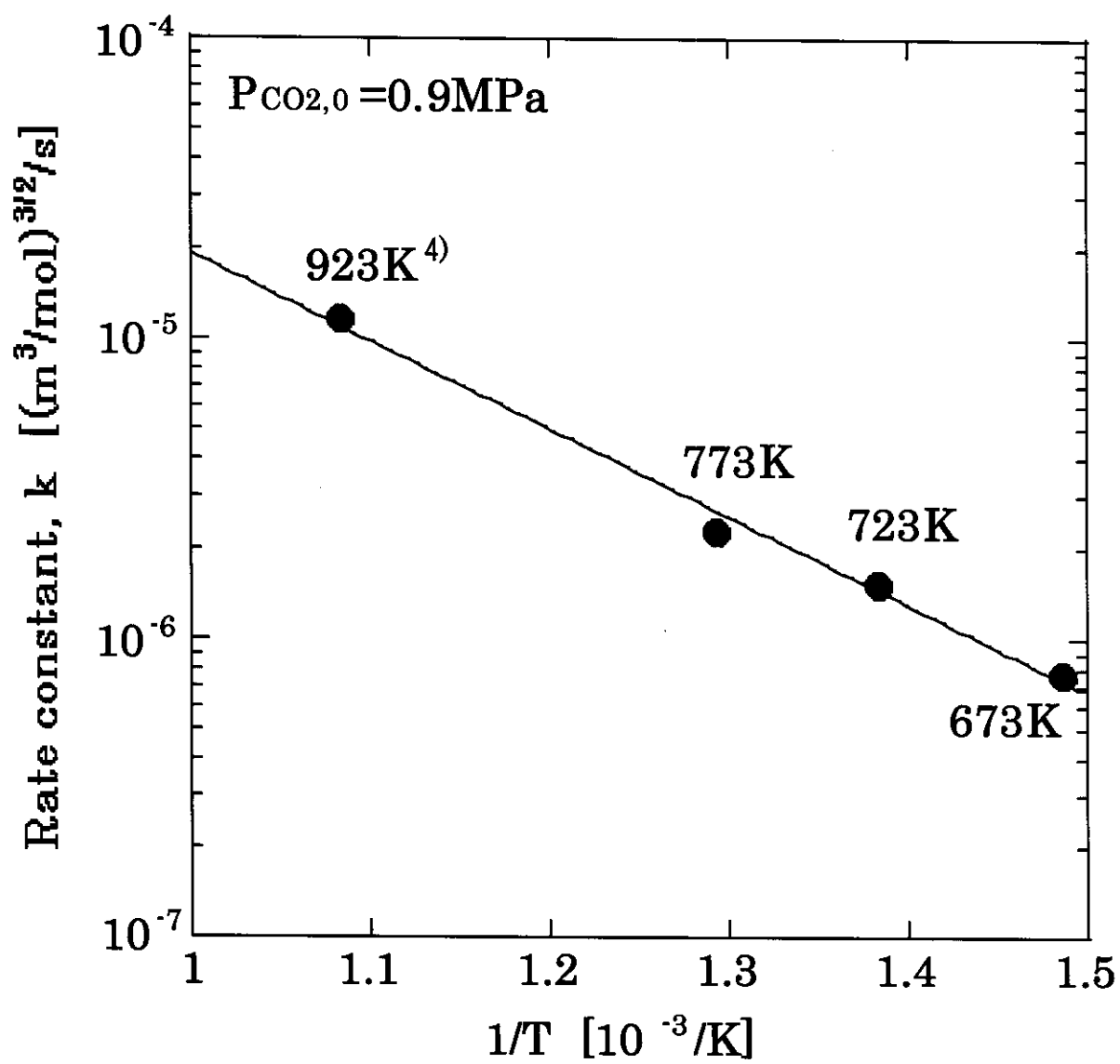


Fig.4-6 Arrhenius plot

4. 3 CO₂吸収能

4. 3. 1 体積基準

本研究で CaO 転化率が最大であった実験条件 $T=773$ 、 $P_{CO_2,0}=1.7\text{MPa}$ における吸収剤体積基準の CO₂ 吸収能を評価する。ペレットの見かけの充填層体積 $V_{\text{absorbent}}$ は

$$V_{\text{absorbent}} = \frac{\pi \times 1.3^2}{4} \times \frac{55}{2} = 3.65\text{cm}^3 \quad - (16)$$

吸収した CO₂ の体積 V_{CO_2} は常温・常圧に換算して

$$V_{CO_2} = \frac{\Delta n_{CO_2} RT}{P} = 3.19 \times 10^2\text{cm}^3 \quad - (17)$$

したがって、体積基準の CO₂ 吸収能は

$$V_{CO_2} / V_{\text{absorbent}} = 87.4 \quad - (18)$$

本研究の吸収剤の体積基準 CO₂ 吸収能は既存の研究⁵⁾ (反応温度 923K、CO₂ 分圧 0.1MPa) における吸収能 100 より低くなった。これは、反応温度が 773K と低温であることや、先に述べたような高圧 CO₂ の急速な反応による細孔の閉塞の影響が原因と考えられる。しかし、ジエタノールアミン、K₂CO₃ 水溶液を用いた化学吸収法に比べて高いものであった (Fig.4-7)。⁶⁾ CaO/CaCO₃ 系の平衡反応は高温域であるため高エネルギーを要するが、常温・常圧時の安定性、取り扱いの容易性、吸収能の高さなどから CO₂ 固定化・再利用システムに有用であるといえよう。

4. 3. 2 重量基準の CO₂ 吸収能

本研究で CaO 転化率が最大であった実験条件 $T=773$ 、 $P_{CO_2,0}=1.7\text{MP}$ における吸収剤重量基準の CO₂ 吸収能を評価する。 $w_{CaO}=1.5\text{g}$ に対して $V_{CO_2}=3.19 \times 10^2\text{cm}^3$ であった。したがって、吸収剤 1 kg あたりの CO₂ 吸収能は 213 リットルと計算され、ゼオライトを用いた物理吸着法の CO₂ 吸収能 66 リットル⁶⁾ よりも高い能力であった。

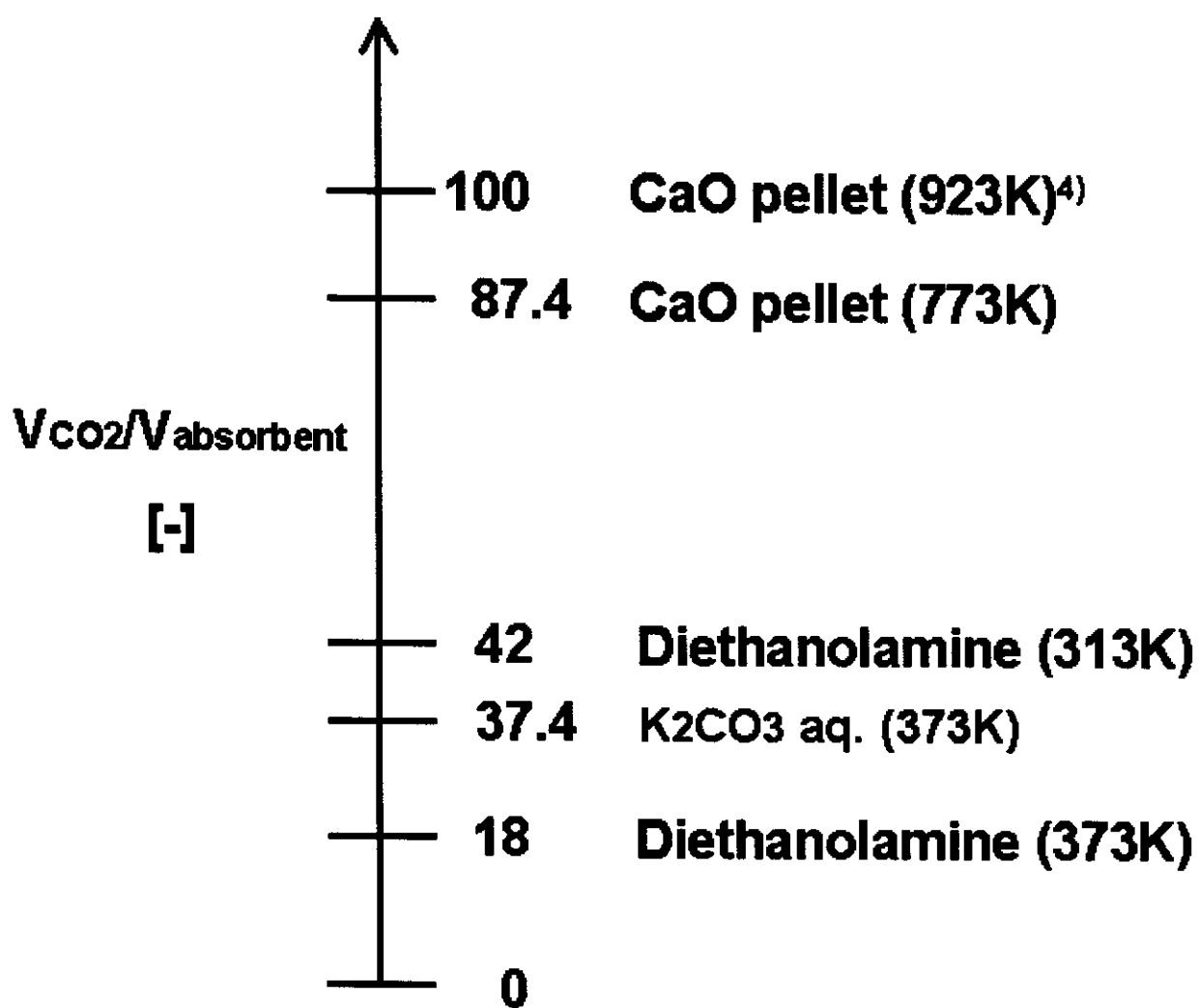


Fig.4-7 体積基準のCO₂吸収

4. 4 繰り返し反応実験

炭酸化操作と脱炭酸化操作を 1 サイクルとし、5 サイクルの繰り返し反応実験を行った。繰り返し反応実験における炭酸化操作の条件はすべて反応温度を 773K、CO₂ 供給圧力を 2MPa とした。各サイクルにおける炭酸化開始から 1 時間後の CaO 反応率を Fig.4-8 に示す。1~3 サイクルまではサイクル回数とともに反応率が減少したが、3 サイクル以降は反応率の低下の度合いが小さくなった。したがって、高圧下での炭酸化においても酸化カルシウムペレットは安定して繰り返し反応が起こることができることといえる。常圧下での炭酸化においても同じ傾向が見られ、CO₂ 高圧下での急速な反応によるペレットの吸収能力の低下はほとんどないと考えられる。また、脱炭酸化操作では、脱炭酸化後のペレットが炭酸化する前のペレットの重量まで反応がしていることを重量変化の測定により確認した (Table4)。

次に、各サイクルにおける炭酸化反応の CaO 反応率の経時変化を Fig.4-9 に示す。一般に酸化カルシウムの炭酸化反応は 2 つの過程に分類される。まず急速に反応が進行する表面反応律速過程と、続いて緩やかに反応が進行する進行する拡散律速過程がある。1 サイクル目の炭酸化では、反応率 0.4 程度までの表面反応律速過程と反応率 0.5 程度以上における拡散律速過程に分かれていたのに対し、3 サイクル以降の炭酸化では表面反応律速過程による急速な反応は見られたものの、その後の反応の進行が見られなかった。この現象は常圧下の炭酸化では起こらないことから考えて、拡散律速段過程になる前に CO₂ 高圧下での急速な反応によって反応固体表面に CaCO₃ 層が生成し、反応固体内部への CO₂ 拡散が阻害されてしまっていると考えられる。また、繰り返し操作を行うことによって拡散律速段過程での反応が起きなくなったのは反応固体の細孔の減少が原因であると考えられる。

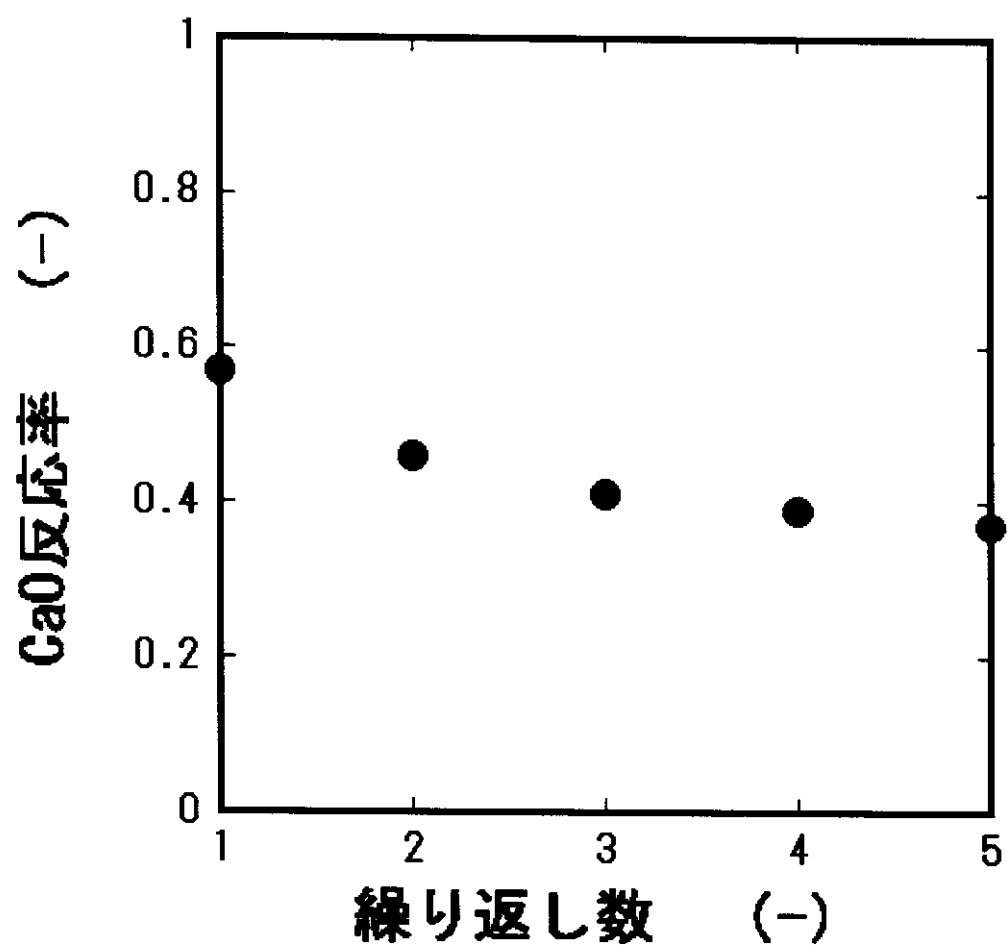


Fig. 4-8 CaO最終反応率と繰り返し数の関係
(反応温度773K、CO₂供給圧力2MPa)

Table 4 繰り返し反応によるペレットの重量変化

	ペレット重量 (g)
炭酸化前	1.496
1サイクル炭酸化後	2.153
1サイクル脱炭酸化後	1.479
2サイクル炭酸化後	2.019
2サイクル脱炭酸化後	1.493
3サイクル炭酸化後	1.960
3サイクル脱炭酸化後	1.500
4サイクル炭酸化後	1.927
4サイクル脱炭酸化後	1.515
5サイクル炭酸化後	1.897
5サイクル脱炭酸化後	1.520

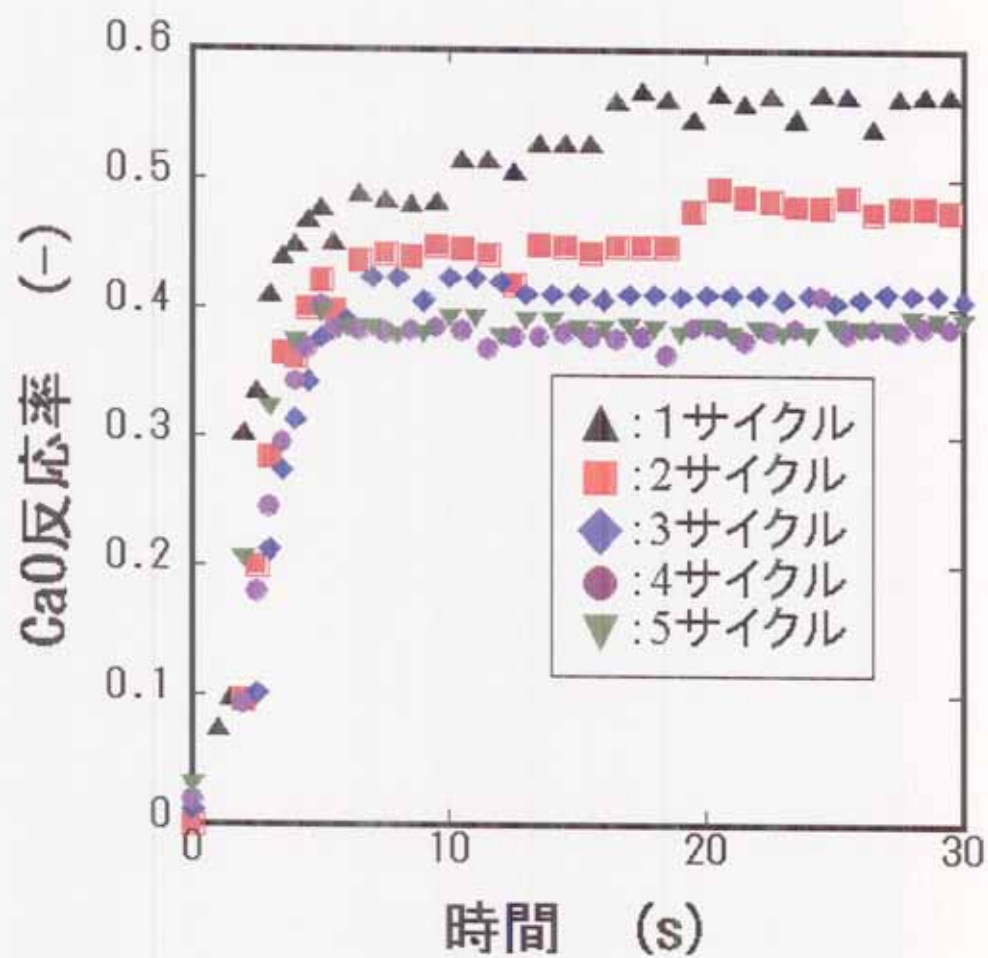


Fig. 4-9 炭酸化におけるCaO反応率の経時変化
(反応温度773K、CO₂供給圧力2MPa)

4. 5 反応固体の同定

粉末 X 線回折 (XRD)

分析方法

固体反応物構成物質同定のため (1)、(2)、(3)、(4) の試料を X 線回折により同定した。また、同定には JCPDS カード (粉末回折標準委員会発行) を用いた。分析条件は Table5 に示した。

- (1) CaCO_3 粉末 (純正化学製 特級炭酸カルシウム)
- (2) CaO ペレット
- (3) CO_2 吸収実験後ペレット
- (4) CaCO 粉末 ((1) を電気炉で焼成 (1273K, 3h) したもの)

分析結果と考察

Fig.4-10, 4-11, 4-12, 4-13 に (1)、(2)、(3)、(4) の X 線回折データを示した。(1) は CaCO_3 (05-0586)、(2)、(4) は CaO (48-1467) と同じ位置にピークがみられた。(3) は CaCO_3 (05-0586)、 CaO (48-1467) 双方と同じ位置にピークがみられた。(括弧内の数字は JCPDS ファイル No.) 以上から

- (1) CaCO_3
- (2) CaO
- (3) CaO と CaCO_3 の混合物
- (4) CaO

と同定された。この結果は CaCO_3 粉末を用いて作製した CaO ペレットによる CO_2 吸収実験の結果の妥当性を示すものであったと言える。

Table 5 分析条件 (XRD)

装置	Rigaku ROTAFLEX Rigaku製
電圧	40kV
電流	200mA
走査速度	4degree/min

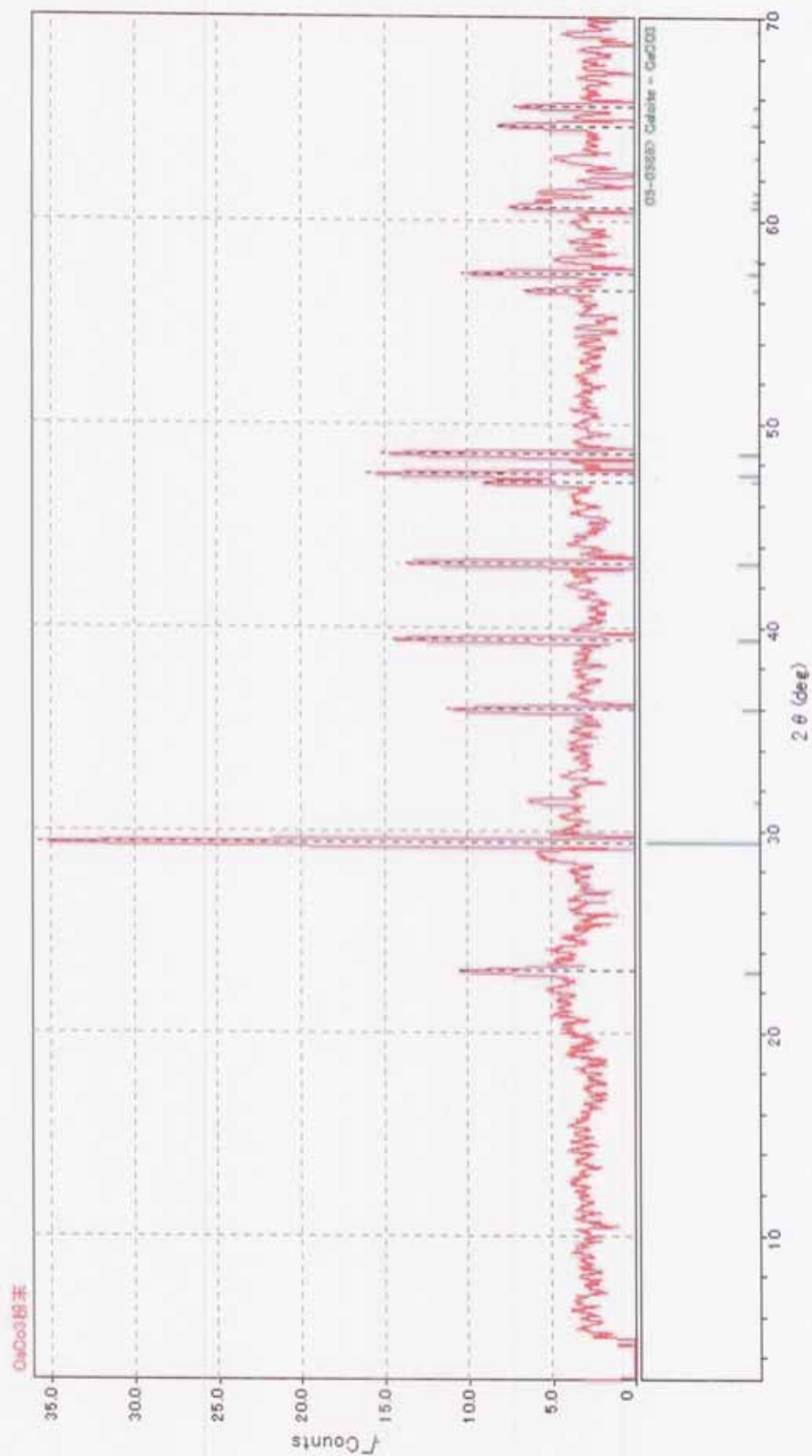


Fig. 4-10 XRDデータ ((a) CaCO_3 粉末)

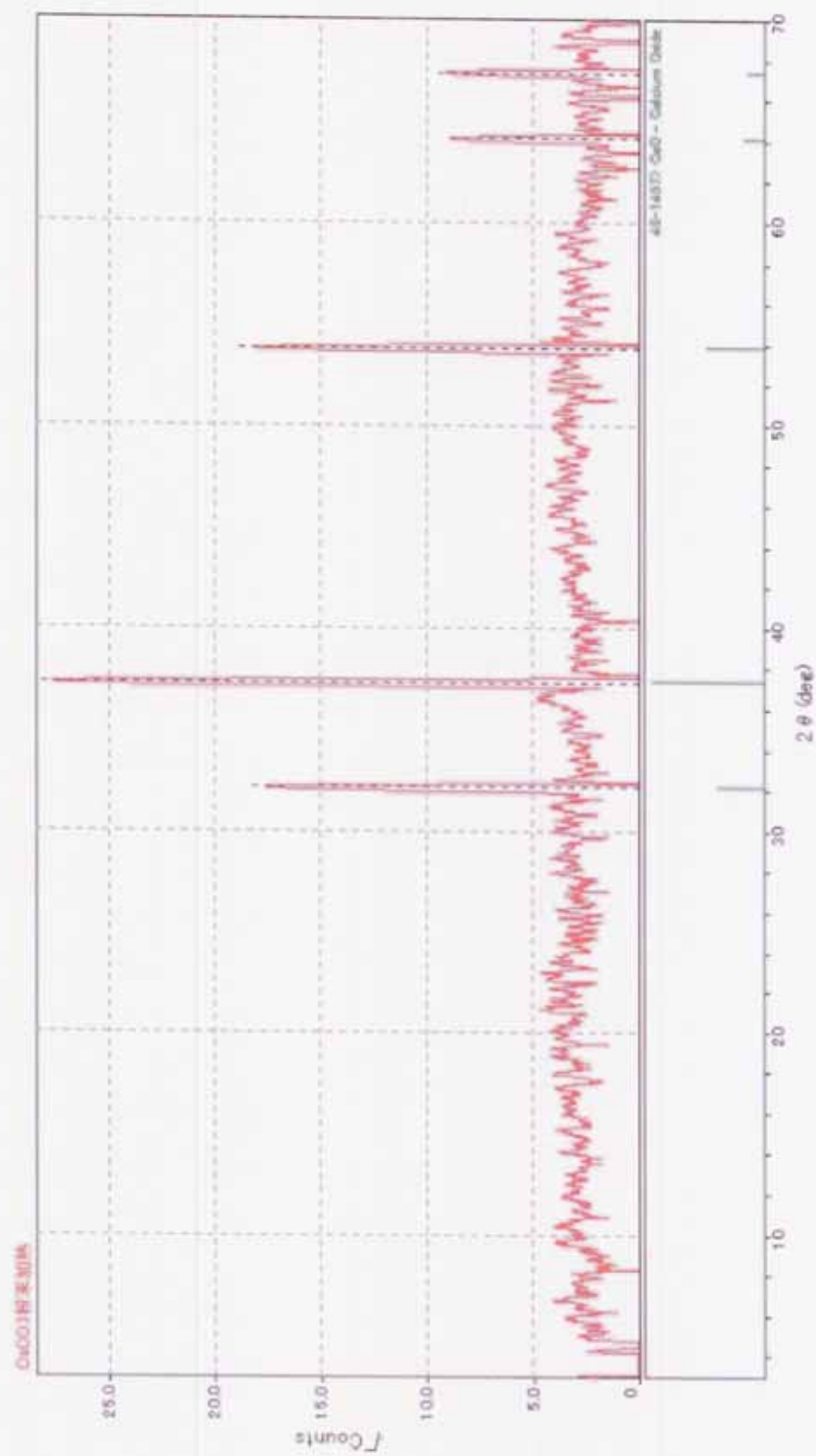


Fig. 4-11 XRDデータ ((b)CaOペレット)

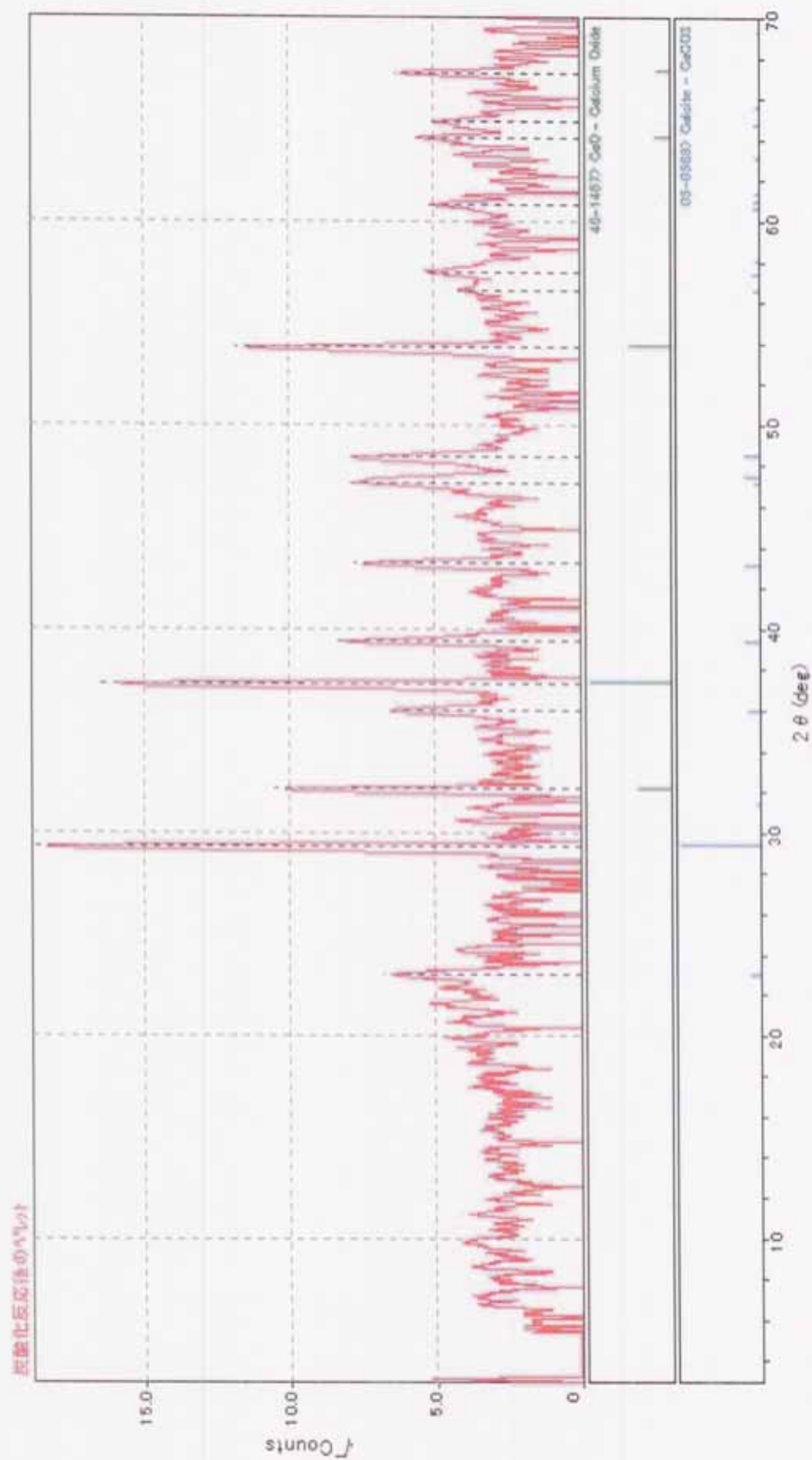


Fig. 4-12 XRDデータ ((c)炭酸化後のペレット)

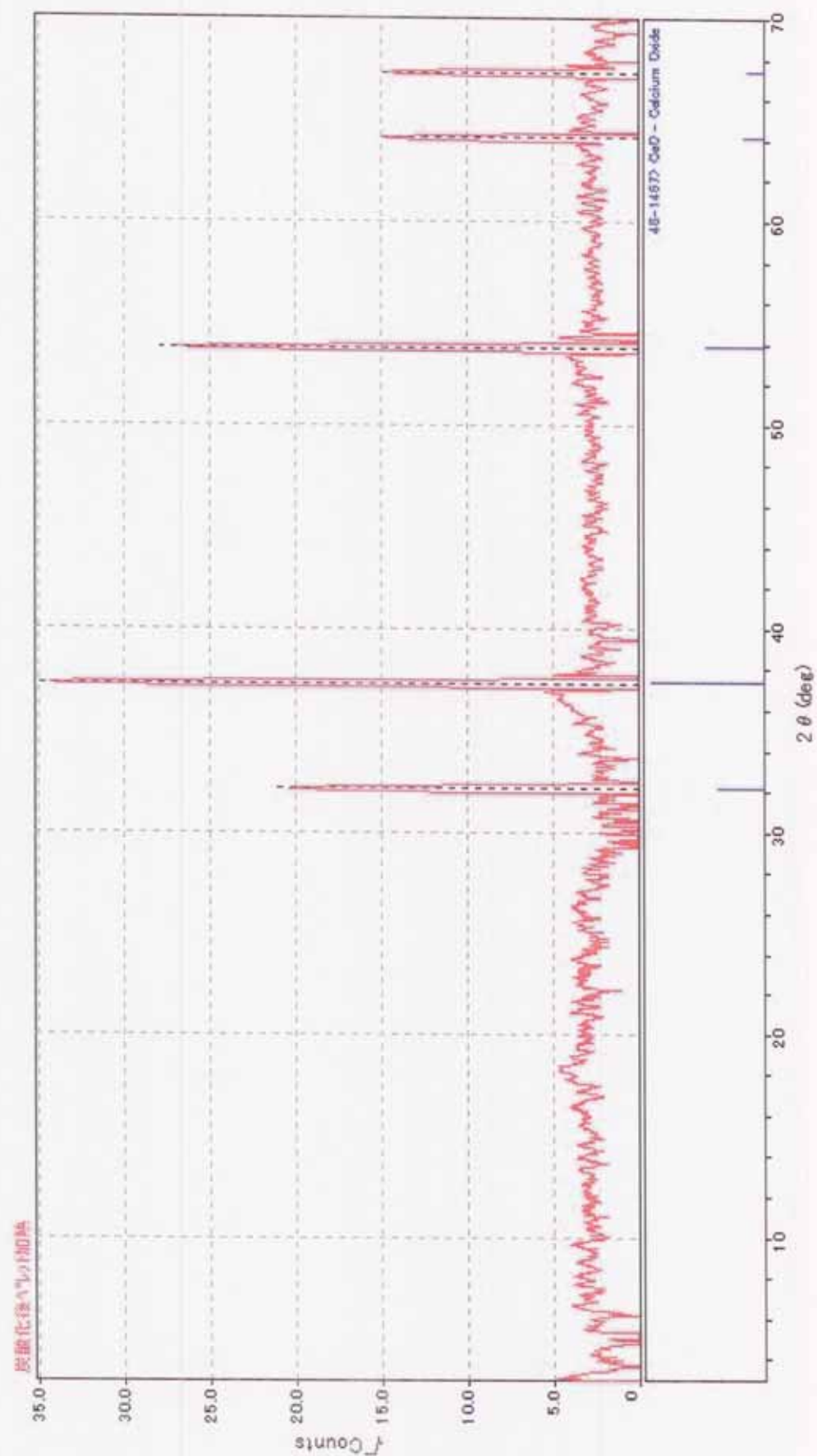


Fig. 4-13 XRDデータ ((d) 脱炭酸化後のペレット)

4. 6 反応固体の形状観察

Fig.4-14 と Fig.4-18 , Fig.4-15 と Fig.4-19 , Fig.4-16 と Fig.4-20 , Fig.4-17 と Fig.4-21 に(a)CaCO₃粉末、(b)CaO ペレット、(c) P_{CO₂,0}=1.9MPa 炭酸化後ペレット、(d)脱炭酸化後ペレットを比較した写真を載せた。Fig.4-15 より、ペレットは原料試薬の CaCO₃粉末の大きさに相当する 1・10 μ m 程度の直方体の集合として構成されていることが確認されるが、さらに Fig.4-15 を拡大した Fig.4-19 の写真から CaCO₃粉末の状態では非多孔質であった構成粒子は 1273K での力焼により、粒子内の CO₂ が抜けて多孔質になっていることがわかった。CaO ペレットの構成粒子はさらに小さい 0.1・0.5 μ m の微小粒子からなっており、この微小粒子同士の作る隙間が構成粒子の細孔を作っていると考えられる。炭酸化後のペレットは、炭酸化による膨張と反応熱による粒子同士の融着により構成粒子表面の微小粒子同士が作る隙間が無くなっていることがわかった。この微小粒子が作る構成粒子のモデルを Fig.4-20 に示す。また、(d)の脱炭酸化後のペレットが持つ構成粒子も(b)の CaO ペレットと同じように多孔質になっていることが確認できた。

先に、CO₂ 吸収実験において、初期の反応速度が大きすぎると最終転化率が小さくなった理由として、ペレットあるいはペレットを構成する一次粒子の外表面での急速な反応による細孔の閉塞の影響を挙げたが、SEM 写真によると、ペレット外表面での細孔の閉塞は観察されなかったため、構成粒子の外表面での細孔の閉塞が主たる原因であったと考えられる。本実験における吸収剤の調製方法では 5 μ m 程度の構成粒子が存在しており、脱炭酸化後、その構成粒子は 0.1・0.5 μ m 程度の微小粒子の集合体に見られるような変化が観察されたことから、その微小粒子間の空隙を保持するような吸収剤の調製方法が転化率向上のために有用であると推測できる。その具体的な方法としては液相で CaCO₃ 粉末を調製する方法や金属アルコキシド加水分解法⁴⁾などが考えられる。どちらも、ペレットの大量生産の手法が課題になると思われる。また、炭酸化・脱炭酸化反応を繰り返し行った場合には焼結による微小粒子間の細孔の閉塞が予想されるため、焼結を抑制する添加物による改良も考えられる。しかし、本研究においては反応速度が遅くなってしまう 0.4 程度の転化率でも、他の競合する CO₂ 吸収剤と劣らない吸収性能を示しているため、吸収剤を改良することなく以降の実験と評価をおこなった。

Figs.4-22～28 に $P_{\text{CO}_2,0}=5\text{MPa}$ 炭酸化後ペレット、Figs.4-29～35 にその脱炭酸化後のペレットを、Figs.4-36～41 に $P_{\text{CO}_2,0}=8\text{MPa}$ 炭酸化後ペレット、Figs.4-42～47 にその脱炭酸化後のペレットを、Figs.4-48～53 に $P_{\text{CO}_2,0}=10\text{MPa}$ 炭酸化後ペレット、Figs.4-54～59 にその脱炭酸化後のペレットの SEM 写真を示した。初期二酸化炭素圧力 $P_{\text{CO}_2,0}$ の差による外観の差はほとんど見られなかった。



Fig. 4-14 SEM写真
(a) CaCO₃粉末



Fig. 4-15 SEM写真
(b) CaOペレット



Fig. 4-16 SEM写真
(c) 炭酸化後ペレット



Fig. 4-17 SEM写真
(d) 脱炭酸化後ペレット

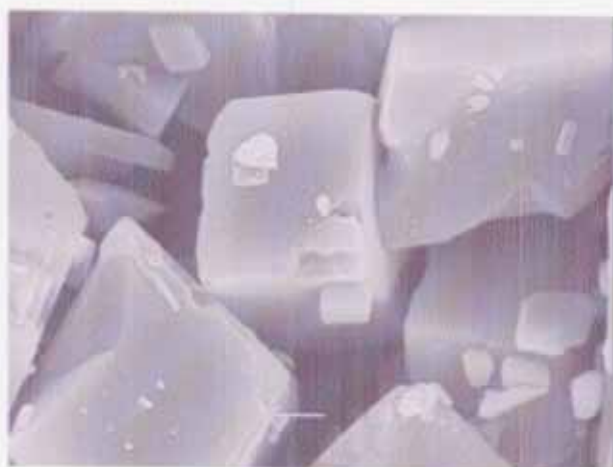


Fig. 4-18 SEM写真
(a) CaCO₃粉末



Fig. 4-19 SEM写真
(b) CaOペレット

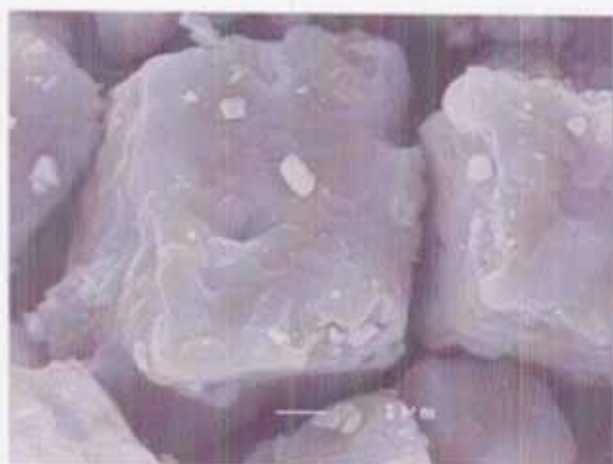
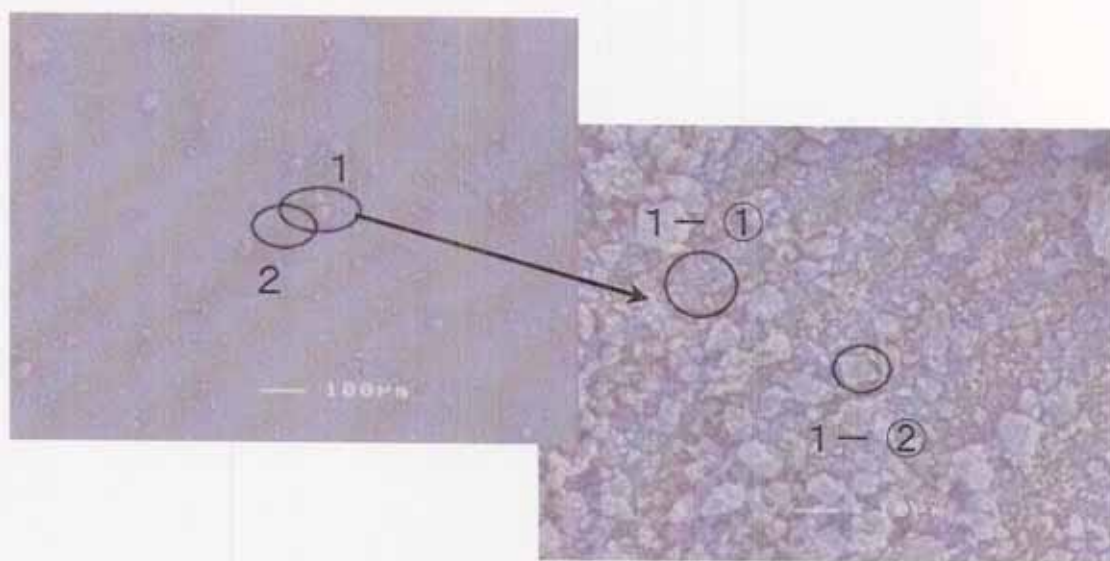


Fig. 4-20 SEM写真
(c) 炭酸化後ペレット



Fig. 4-21 SEM写真
(d) 脱炭酸化後ペレット



測定箇所

Fig. 4-22 SEM写真
炭酸化(at 5MPa)後ペレット



Fig. 4-23 SEM写真
炭酸化(at 5MPa)後ペレット

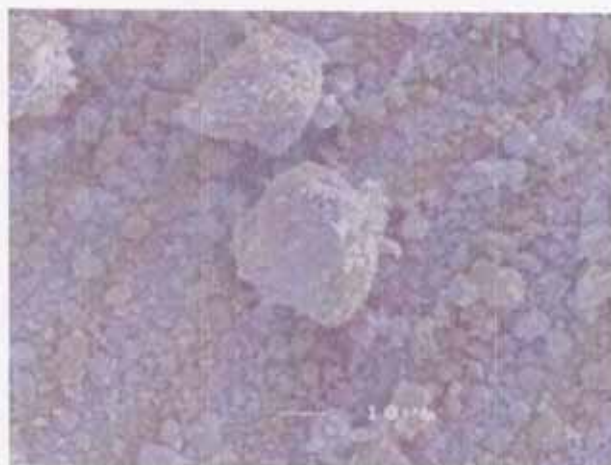


Fig. 4-24 SEM写真
炭酸化(at 5MPa)後ペレット



Fig. 4-25 SEM写真
炭酸化(at 5MPa)後ペレット



Fig. 4-26 SEM写真
炭酸化(at 5MPa)後ペレット



Fig. 4-27 SEM写真
炭酸化(at 5MPa)後ペレット

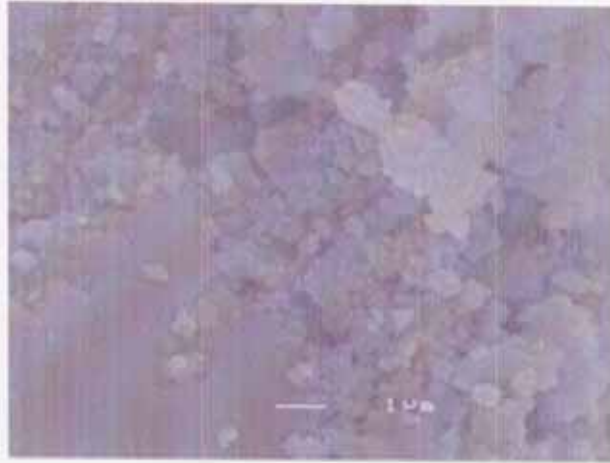


Fig. 4-28 SEM写真
炭酸化(at 5MPa)後ペレット

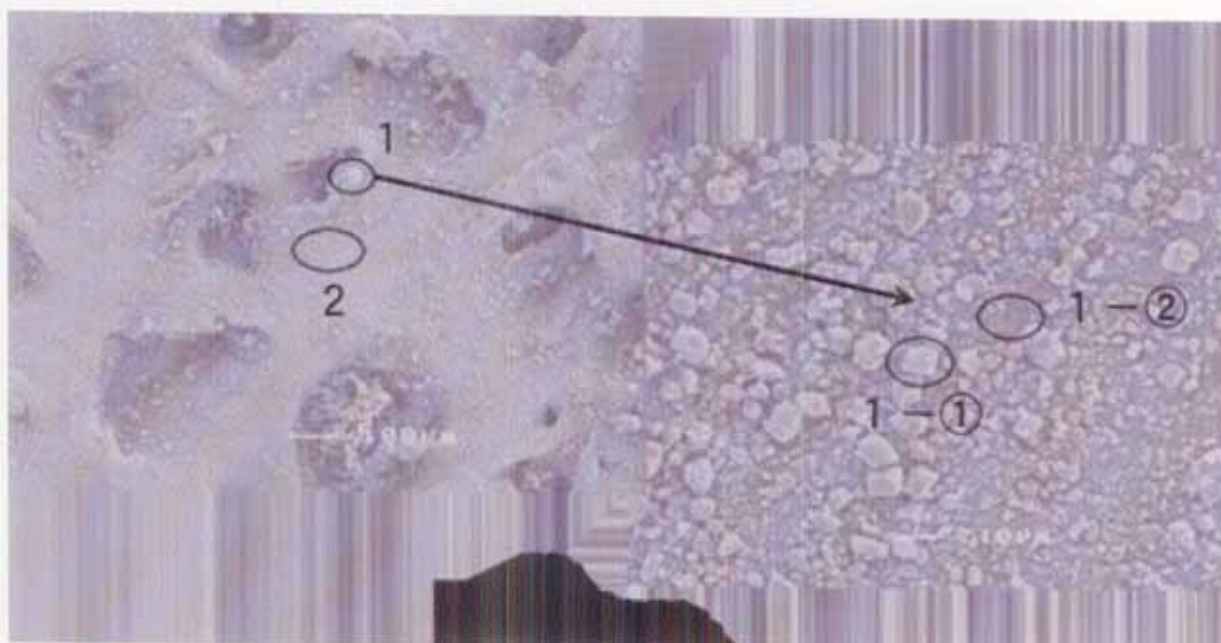


Fig. 4-29 SEM写真
5MPa炭酸化ペレットの脱炭酸化後

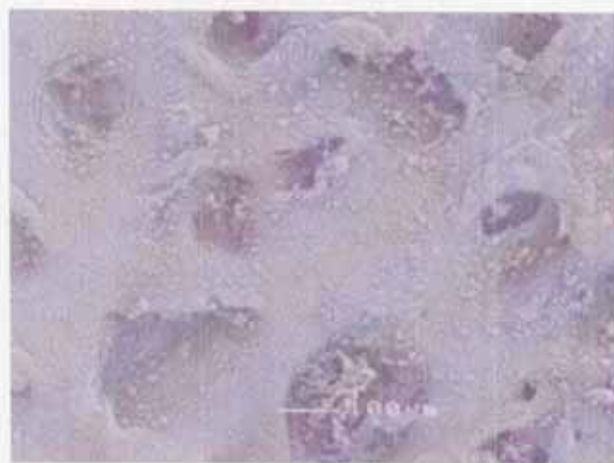


Fig. 4-30 SEM写真
5MPa炭酸化ペレットの脱炭酸化後



Fig. 4-31 SEM写真
5MPa炭酸化ペレットの脱炭酸化後



Fig. 4-32 SEM写真
5MPa炭酸化ペレットの脱炭酸化後



Fig. 4-33 SEM写真
5MPa炭酸化ペレットの脱炭酸化後



Fig. 4-34 SEM写真
5MPa炭酸化ペレットの脱炭酸化後



Fig. 4-35 SEM写真
5MPa炭酸化ペレットの脱炭酸化後



Fig. 4-36 SEM写真
炭酸化(at 8MPa)後ペレット

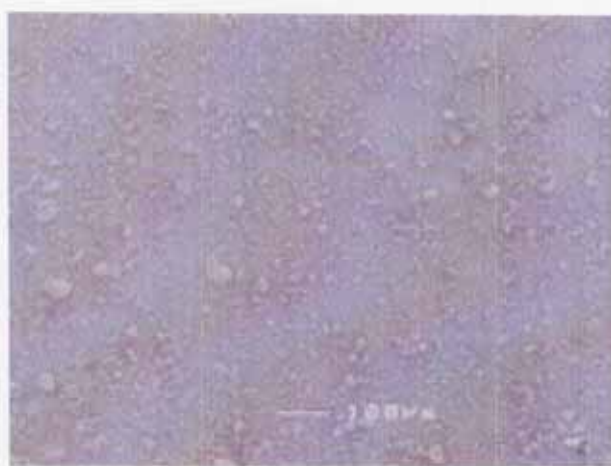


Fig. 4-37 SEM写真
炭酸化(at 8MPa)後ペレット

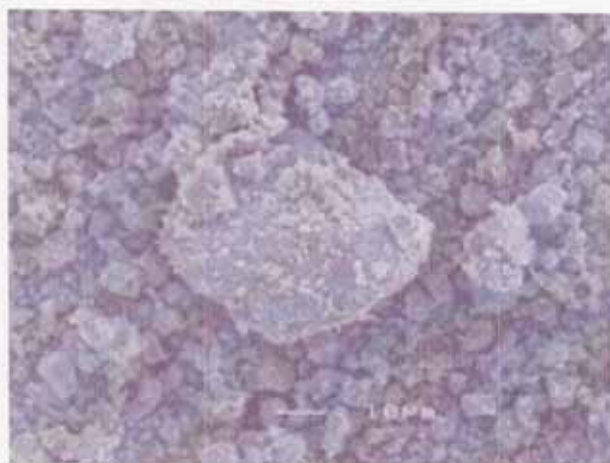


Fig. 4-38 SEM写真
炭酸化(at 8MPa)後ペレット



Fig. 4-39 SEM写真
炭酸化(at 8MPa)後ペレット



Fig. 4-40 SEM写真
炭酸化(at 8MPa)後ペレット



Fig. 4-41 SEM写真
炭酸化(at 8MPa)後ペレット

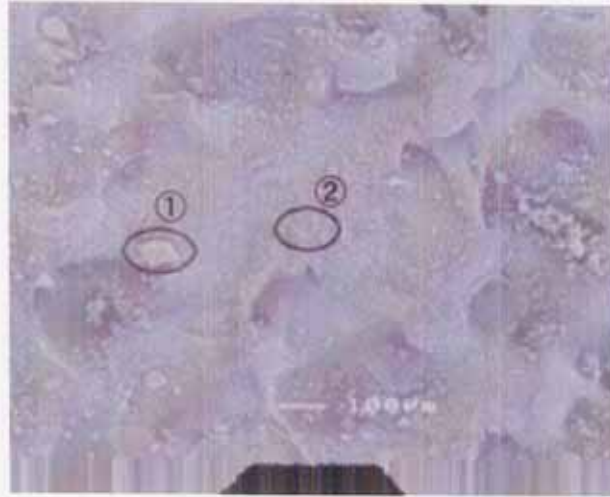


Fig. 4-42 SEM写真
8MPa炭酸化ペレットの脱炭酸化後

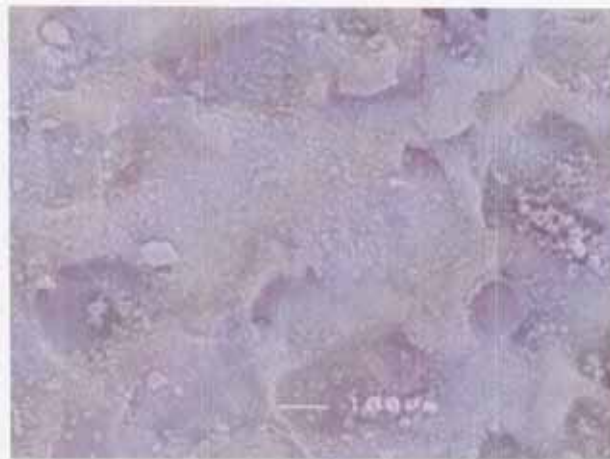


Fig. 4-43 SEM写真
8MPa炭酸化ペレットの脱炭酸化後



Fig. 4-44 SEM写真
8MPa炭酸化ペレットの脱炭酸化後

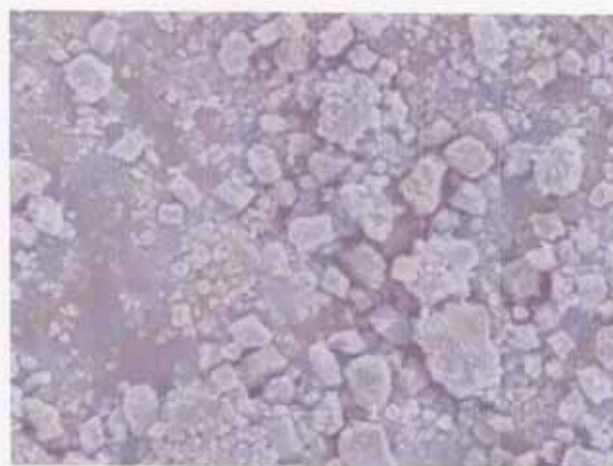


Fig. 4-45 SEM写真
8MPa炭酸化ペレットの脱炭酸化後



Fig. 4-46 SEM写真
8MPa炭酸化ペレットの脱炭酸化後

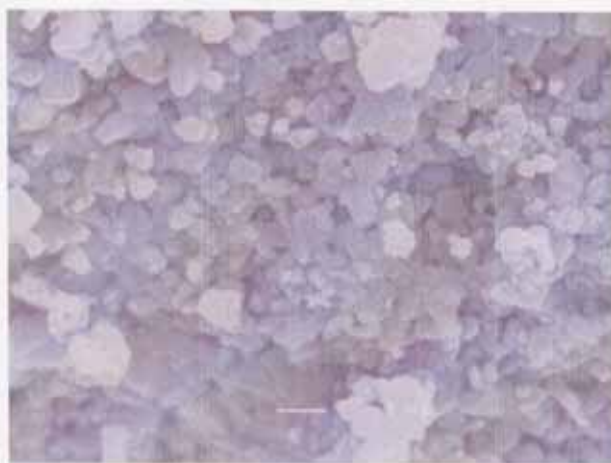


Fig. 4-47 SEM写真
8MPa炭酸化ペレットの脱炭酸化後

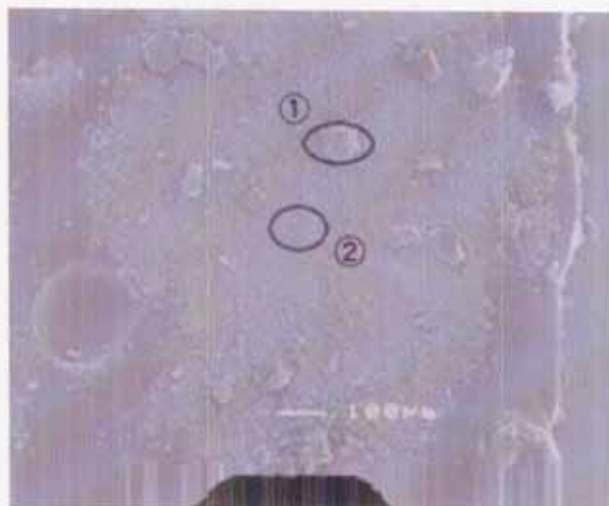


Fig. 4-48 SEM写真
炭酸化(at 10MPa)後ペレット

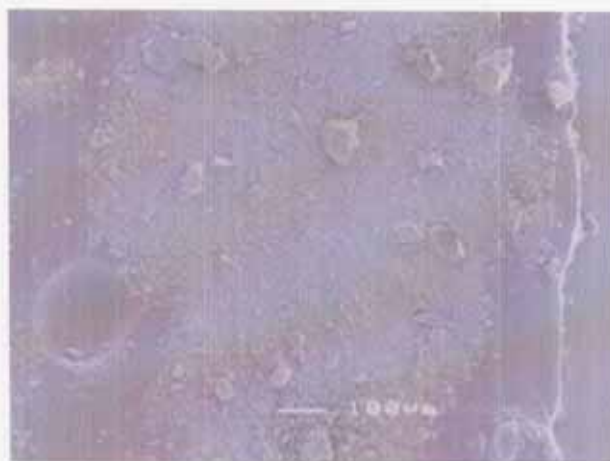


Fig. 4-49 SEM写真
炭酸化(at 10MPa)後ペレット

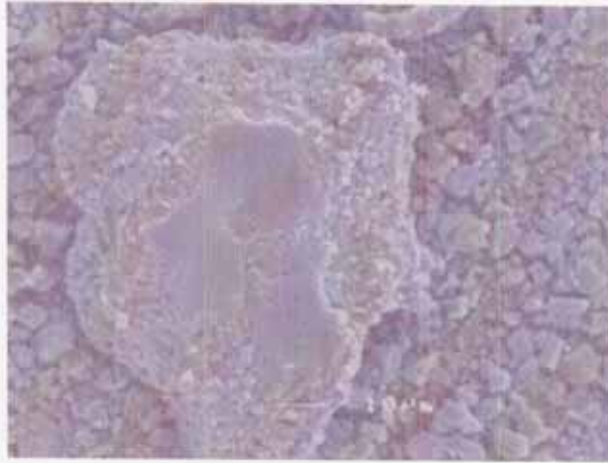


Fig. 4-50 SEM写真
炭酸化(at 10MPa)後ペレット



Fig. 4-51 SEM写真
炭酸化(at 10MPa)後ペレット



Fig. 4-52 SEM写真
炭酸化(at 10MPa)後ペレット



Fig. 4-53 SEM写真
炭酸化(at 10MPa)後ペレット



Fig. 4-54 SEM写真
10MPa炭酸化ペレットの脱炭酸化後

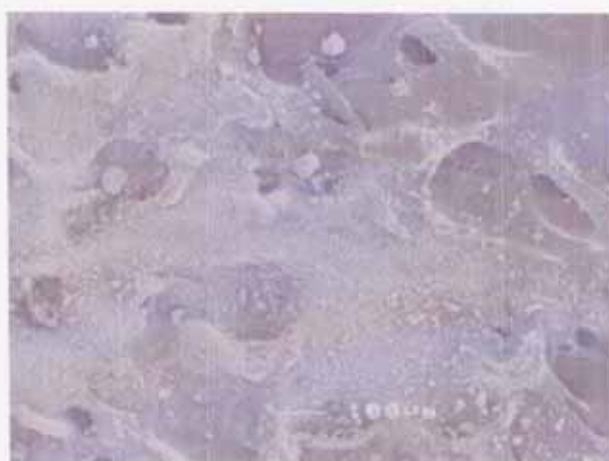


Fig. 4-55 SEM写真
10MPa炭酸化ペレットの脱炭酸化後



Fig. 4-56 SEM写真
10MPa炭酸化ペレットの脱炭酸化後

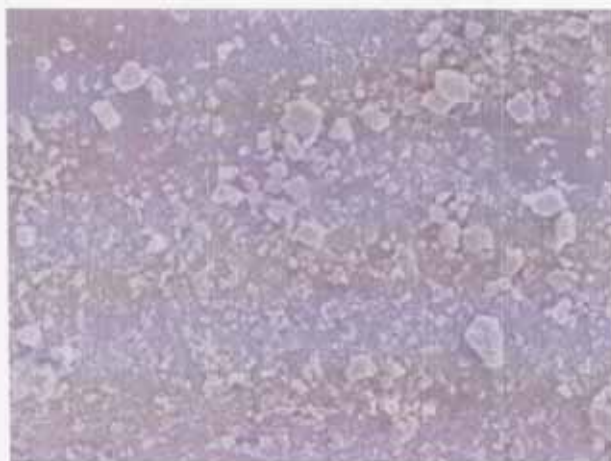


Fig. 4-57 SEM写真
10MPa炭酸化ペレットの脱炭酸化後

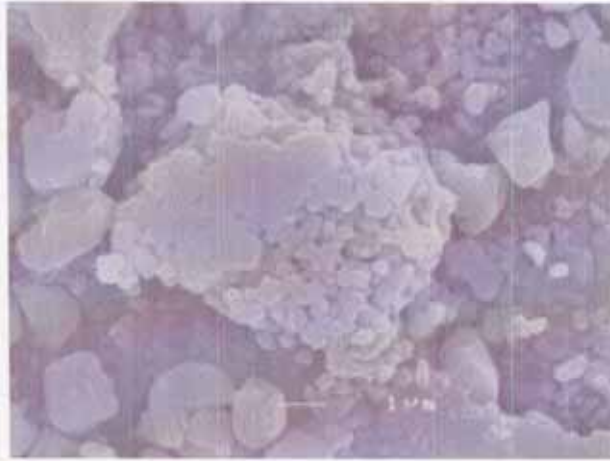


Fig. 4-58 SEM写真
10MPa炭酸化ペレットの脱炭酸化後

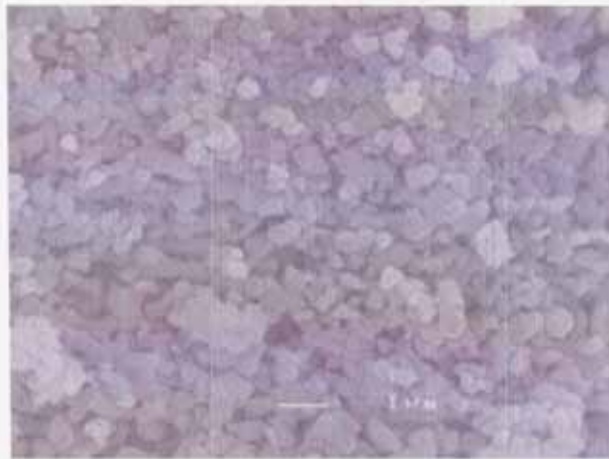


Fig. 4-59 SEM写真
10MPa炭酸化ペレットの脱炭酸化後

4. 7 反応固体の比表面積と細孔径分布

4. 7. 1 炭酸化反応による反応固体の細孔構造の変化

窒素吸脱着分析装置で測定した炭酸化反応前と炭酸化後の反応固体の細孔径分布を Fig. 4-60 と Fig. 4-61 に、総細孔容積と BET 比表面積を Table 6 に示す。本研究では、細孔半径 1~200nm の範囲の細孔を測定した。この範囲は反応固体を構成している構成粒子の持つ細孔の範囲であると考えられる。炭酸化前の構成粒子は細孔半径が 10~60nm の細孔は総細孔容積の 78%で、これらの細孔は 0.1~0.5 μm の微小粒子同士の隙間であると考えられる。炭酸化後の構成粒子は炭酸化前のものと比べると細孔容積が大きく減少し、総細孔容積は炭酸化前の反応固体の 11%であった。今回作製した CaO ペレットの反応率が 0.5 程度で反応が終了してしまったのは、構成粒子表面の細孔の閉塞が炭酸化進行中に起こり、構成粒子内部の酸化カルシウムの未反応部分への CO_2 の拡散が阻害されてしまったことが原因であると考えられる。また高圧下において炭酸化した反応固体と常圧下において炭酸化した反応固体（反応率 0.55）⁹⁾ の細孔径分布を Fig4-62 に示す。両者を比較すると、高圧下において炭酸化した反応固体の方が測定された細孔容積が小さく、より細孔が閉塞していることがわかった。高圧下での炭酸化は反応初期の急激な反応とともに大きな反応熱が発生するために、ペレット内の粒子の融着が常圧下での炭酸化より多く起こっていたのではないかと考えられる。

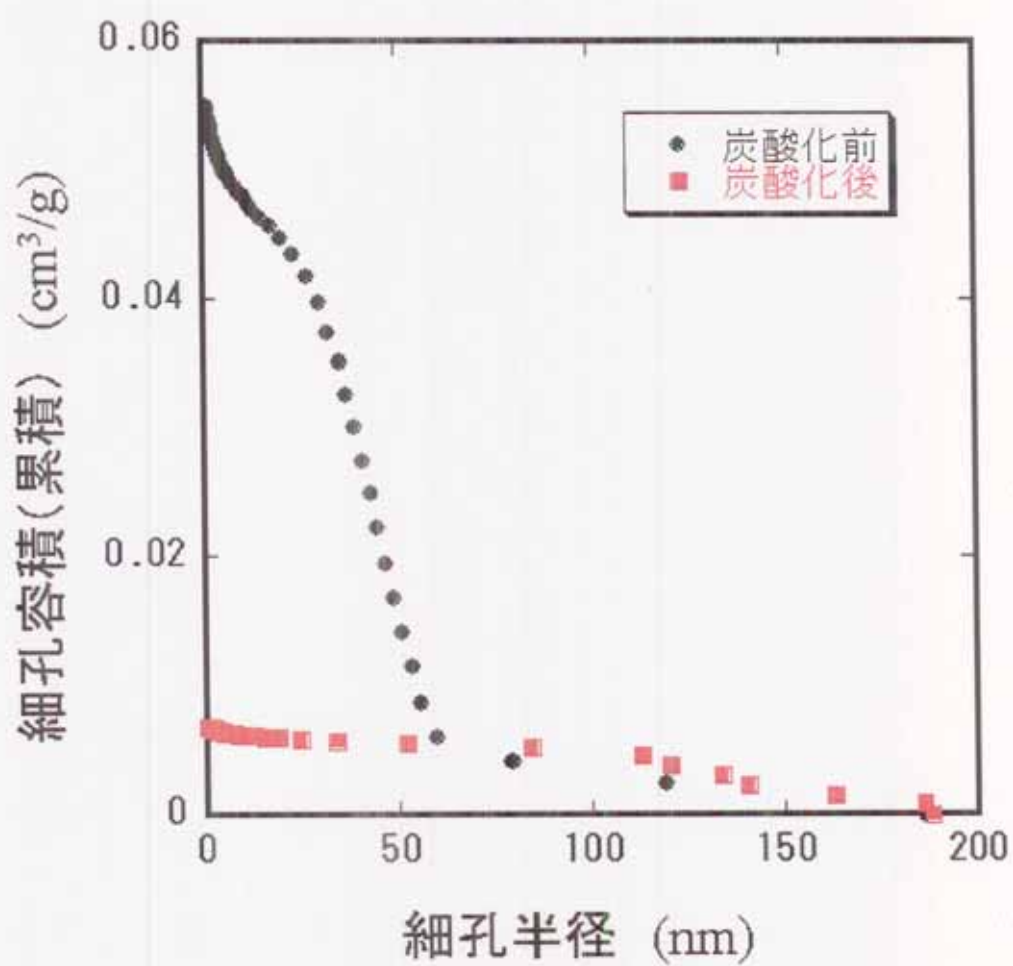


Fig. 4-60 炭酸化前と炭酸化後の反応固体の
細孔容積累積分布

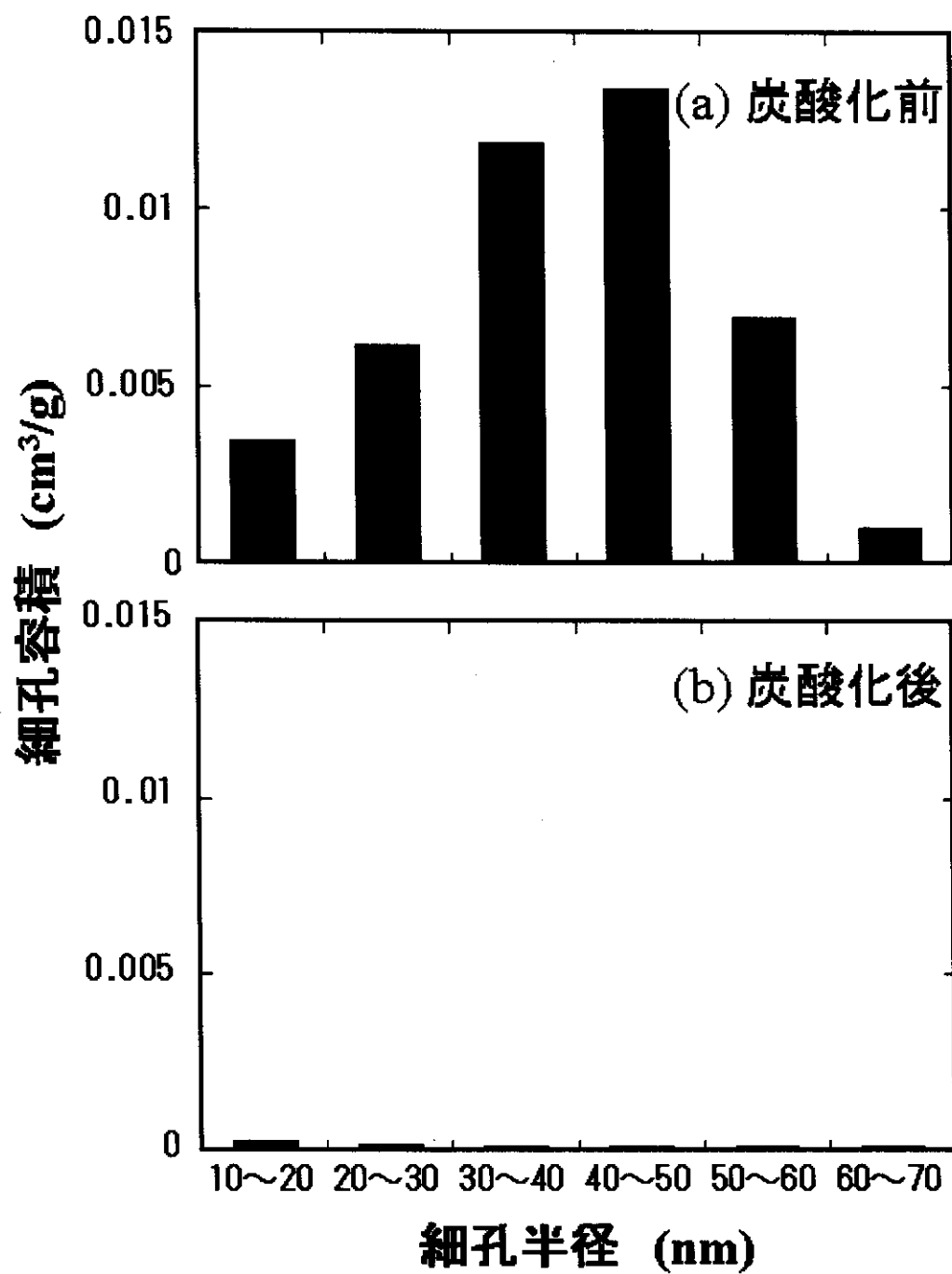


Fig. 4-61 炭酸化前と炭酸化後の反応固体の細孔径分布
((a) 炭酸化前 , (b) 炭酸化後)

Table 6 反応固体の細孔容積、BET比表面積 (1)
(測定範囲：細孔半径1～200nm)

	総細孔容積 (cm^3/g)	BET比表面積 (m^2/g)
炭酸化前	0.055	5.55
炭酸化後(2MPa)	0.006	0.07
炭酸化後(0.1MPa)	0.012	0.49

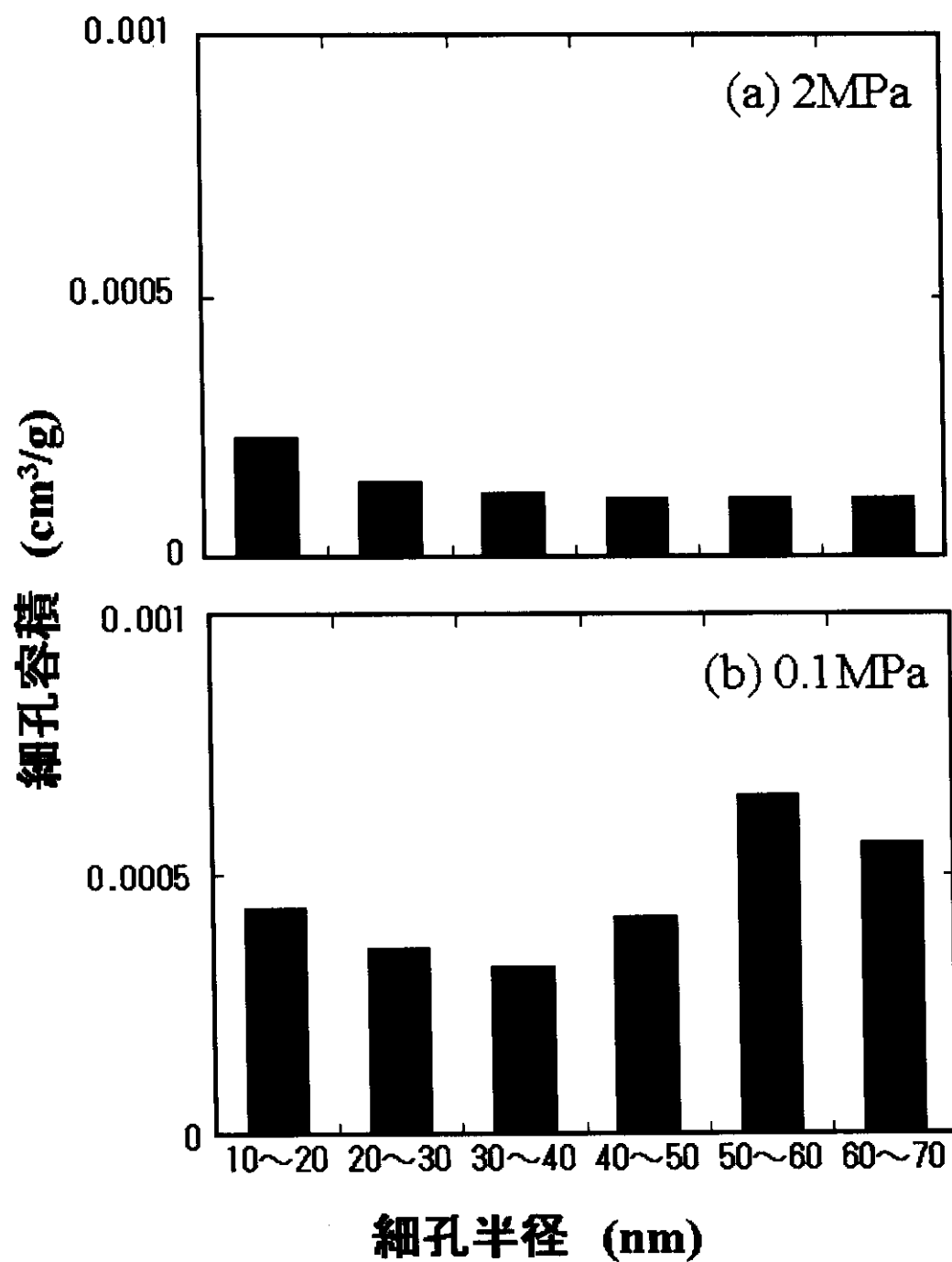


Fig. 4-62 炭酸化後の反応固体の細孔径分布
((a) 供給圧力2MPa , (b) 供給圧力0.1MPa)

4. 7. 2 繰り返し反応による反応固体の細孔構造の変化

1、3、5 サイクル後の反応固体（炭酸化前のもの）の細孔径分布を Fig. 4-63 に、総細孔容積と BET 比表面積を Table 7 に示す。1～3 サイクルでは炭酸化、脱炭酸化を繰り返すことにより、半径 10～20nm の細孔容積が $0.042\text{cm}^3/\text{g}$ 減少したのに対し、3～5 サイクルでは半径 10～20nm の細孔半径において細孔容積の減少は $0.008\text{cm}^3/\text{g}$ となり、また全体の細孔容積減少も小さくなった。よって、反応の繰り返しによる反応固体の炭酸化における最終反応率の減少の傾向と構成粒子の持つ細孔容積の減少の傾向がよく一致していることがわかった。

また、Fig. 4-64 に示したペレットの細孔容積累積分布を見ると、炭酸化前のペレット（0 サイクル後）の方が 1、3、5 サイクル後のものよりも総細孔容積が少なかった。これは、本研究の繰り返しにおける脱炭酸化操作の温度が 923K であったのに対し、CaO ペレットを作製におけるカ焼の温度は 1273K で、脱炭酸化反応温度の違いが原因であると考えられる。このことから、反応固体の細孔構造を制御するのにあたり脱炭酸化の処理温度も重要な因子であると考えられる。

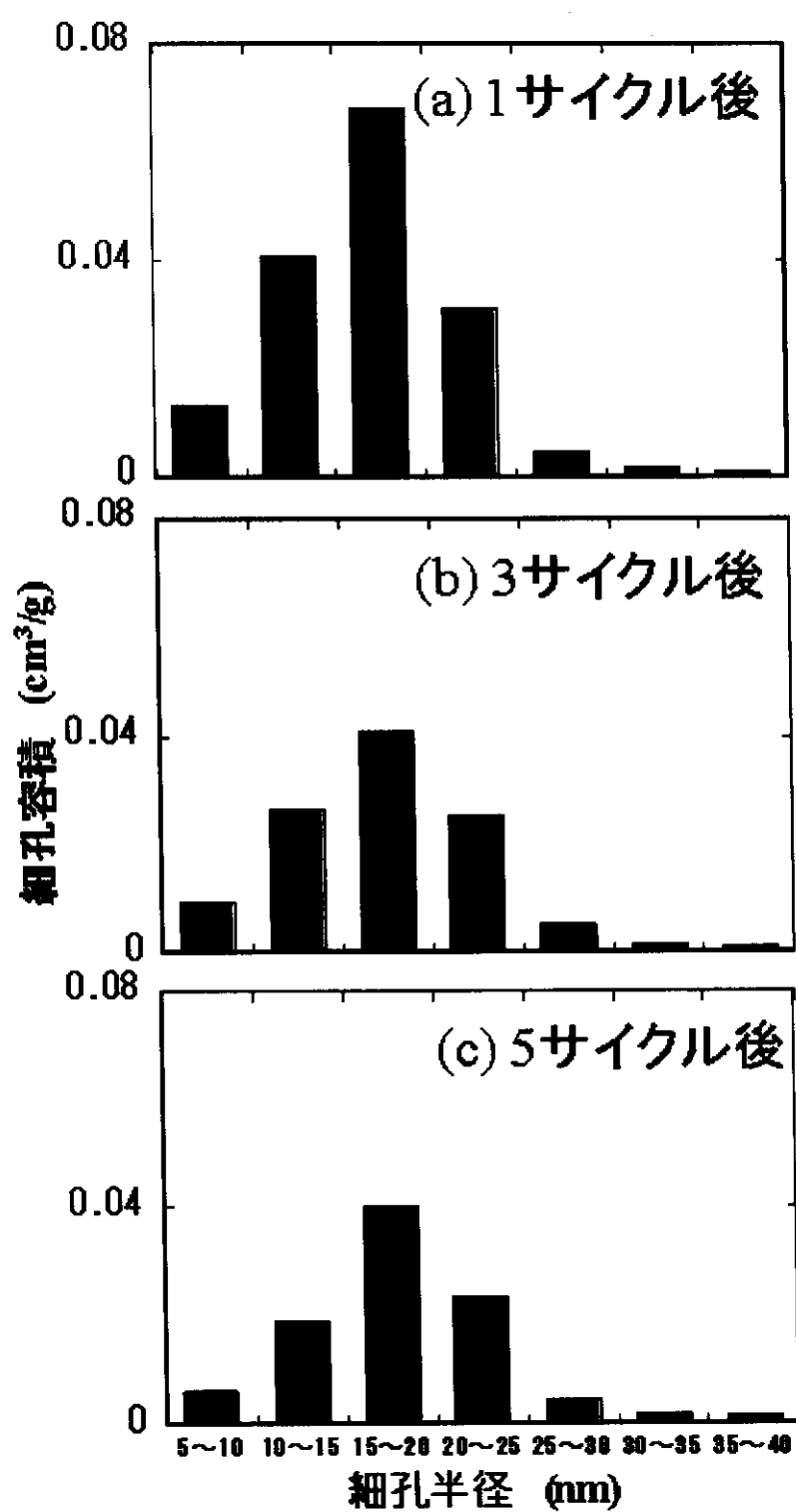


Fig. 4-63 反応固体の細孔径分布に対する
繰り返し操作の影響

((a) 1サイクル後 , (b) 3サイクル後 , (c) 5サイクル後)

Table 7 反応固体の細孔容積、BET比表面積 (2)
(測定範囲：細孔半径1～200nm)

	総細孔容積 (cm^3/g)	BET比表面積 (m^2/g)
1サイクル後	0.183	16.89
3サイクル後	0.131	9.47
5サイクル後	0.119	8.71

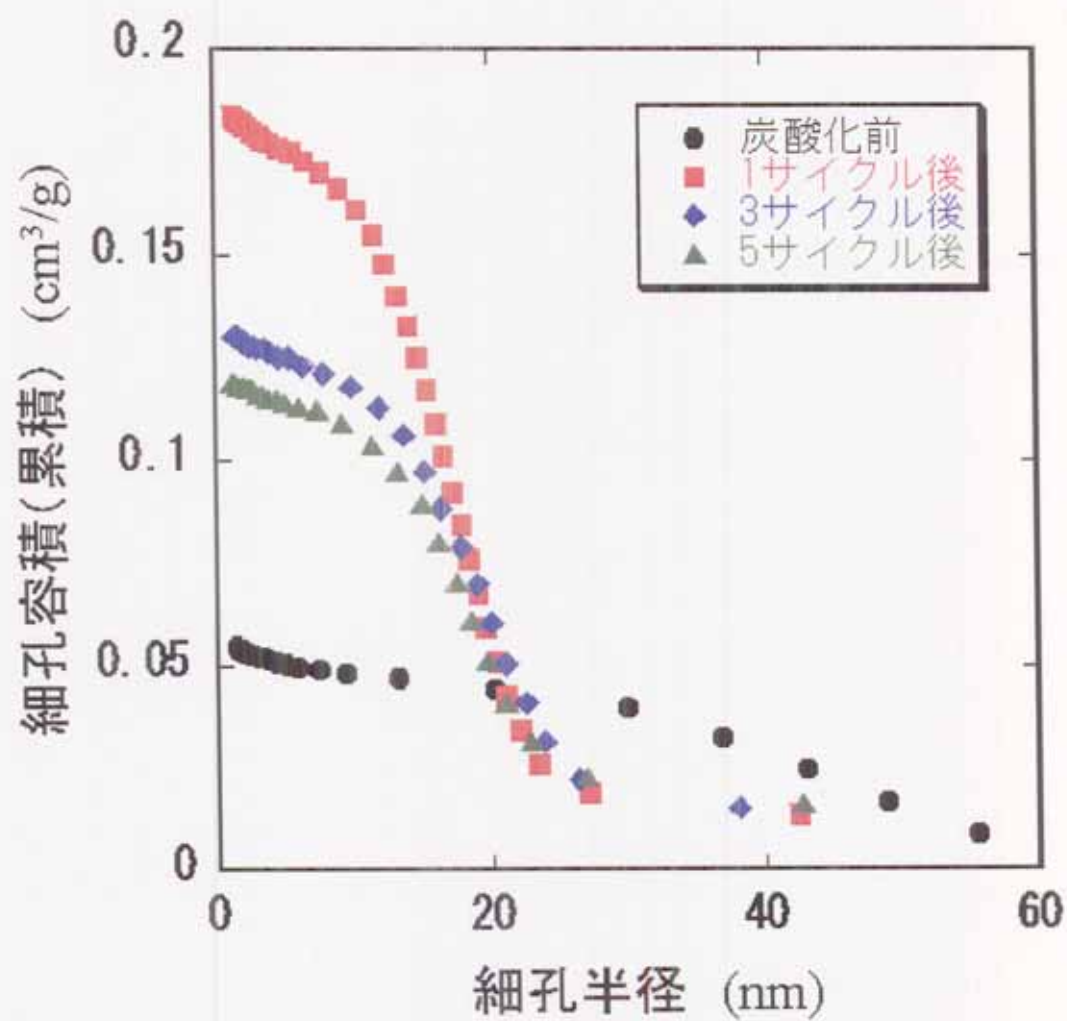


Fig. 4-64 反応固体の細孔容積累積分布

第5章 「酸化カルシウムの高圧 CO₂ 吸収特性の数値解析による評価」

5. 1 数値解析方法⁵⁾

数値解析の全体構成

多孔性の CO₂ 吸収剤ペレットにおける細孔変化を構造変化として捉えたモデルによる CaO 転化率の経時変化シミュレーションを行った。CaO の炭酸化反応は初期の速い反応である反応律速過程と遅い反応の拡散律速過程に別けられるが、本モデルではペレット内の細孔が限界細孔半径に達した時点から拡散律速過程に移行する仕組みになっている。作製した計算プログラムのフローを Fig. 5-1 に示した。

拡散係数の計算¹⁰⁾

多孔性固体内の拡散現象を半径 r_p の毛管内の拡散として考える。毛管内の物質移動機構は、分子の平均自由行程 λ と管半径 r_p の大小関係により、Knudsen 拡散と分子拡散とに大別できる。細孔径が小さいとき ($r_p/\lambda < 0.1$)、Knudsen 拡散が支配的となり Knudsen 拡散係数 D_k は (19) 式で表される。

$$D_k = 3.067 r_p \sqrt{\frac{T}{M_a}} \quad \text{— (19)}$$

また、平均自由行程に比較して細孔径が大きくなると ($r_p/\lambda > 10$) 通常の分子拡散が支配的になる。分子拡散係数 D_{ab} は Hirschfelder らの式、藤田の式、Fuller らの式で提言されており、そのうち Hirschfelder らの式 ((20) 式) (10) を適用した。

$$D_{ab} = \frac{0.0026280 \sqrt{T^3 (M_a + M_b) / 2 M_a M_b}}{p \sigma_{ab}^2 \Omega_D} \quad \text{— (20)}$$

ここで、多孔性ペレットにおける気体の拡散は分子拡散と Knudsen 拡散の遷移域 ($0.1 < r_p/\lambda < 10$) であると仮定し、(21) 式で与えられる有効拡散係数 D_e を使用した。

$$D_e = \frac{\varepsilon}{\tau} \left(\frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_{ab}} \right)^{-1} \quad \text{— (21)}$$

細孔の閉塞

多孔性ペレットの細孔は、半径 r_p と長さ L を持った均一な円柱と仮定する。CaO は炭酸化により 2.23 倍 (CaO と CaCO_3 の密度比より) の体積膨張をする。これによりペレット内の細孔は閉塞される。Fig. 5-2 に細孔モデルを示す。ここで反応の間、細孔の長さ L が一定であるとする、次式が与えられる。

$$\frac{V_{\text{pellet}} - V_{\text{Ca}}^0}{\pi r_p^2} = \frac{V_{\text{pellet}} - V_x}{\pi r_p^2} \quad - (22)$$

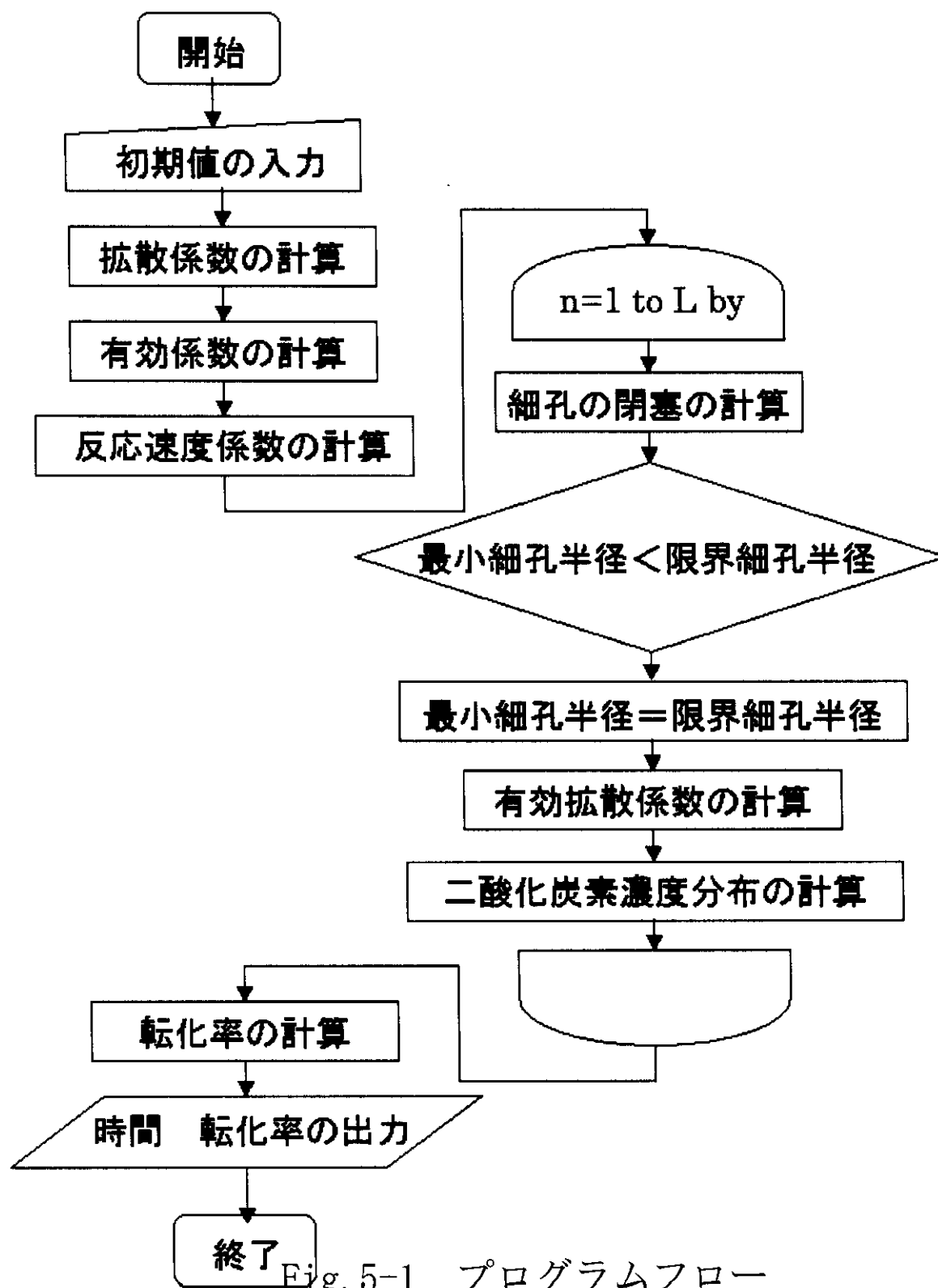
$$\therefore r_p = r_p^0 \sqrt{\frac{V_{\text{pellet}} - V_x}{V_{\text{pellet}} - V_{\text{CaO}}}} \quad - (23)$$

本モデルにおいて反応律速過程では細孔半径は反応に伴い小さくなるため、有効拡散係数も小さくなる。また、拡散律速過程では細孔半径は限界細孔半径の一定値をとるため有効拡散係数も一定値である。

CO₂ 濃度分布

反応試料ペレットは球形を仮定し、同心円状に 25 分割し、各層ごとに CO₂ の物質収支 ((24) 式) をとることで転化率を求めた。ペレット全体の転化率は各層の転化率の総和として求めている。ペレットモデル図を Fig. 5-3 に示す。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 4\pi r^2 De \frac{\partial C}{\partial r} - k C_{\text{CaO}}^{1.5} C_{\text{CO}_2} \quad - (24)$$



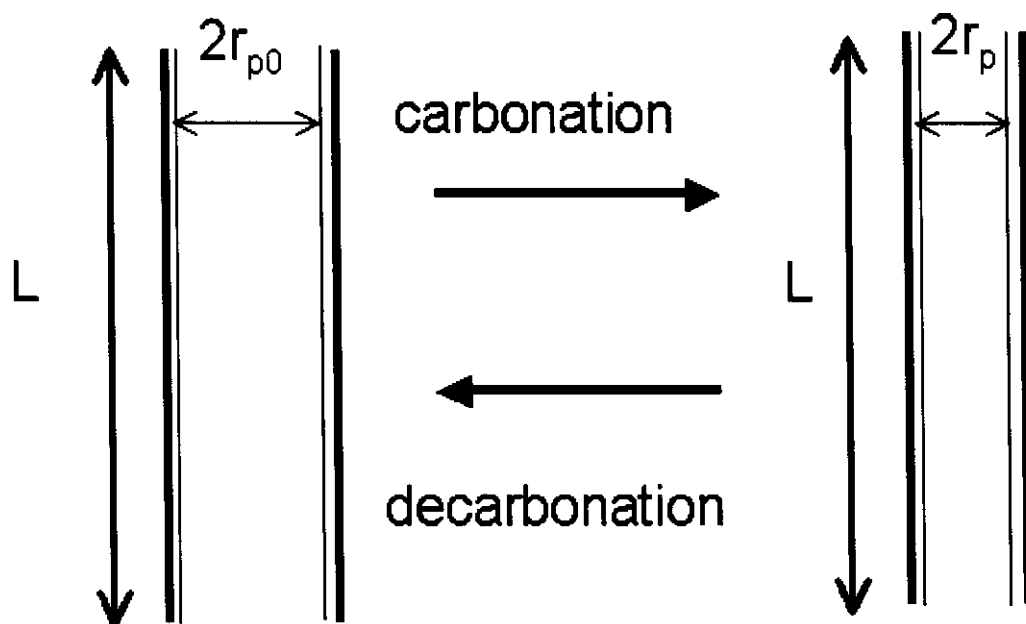


Fig. 5-2 細孔モデル

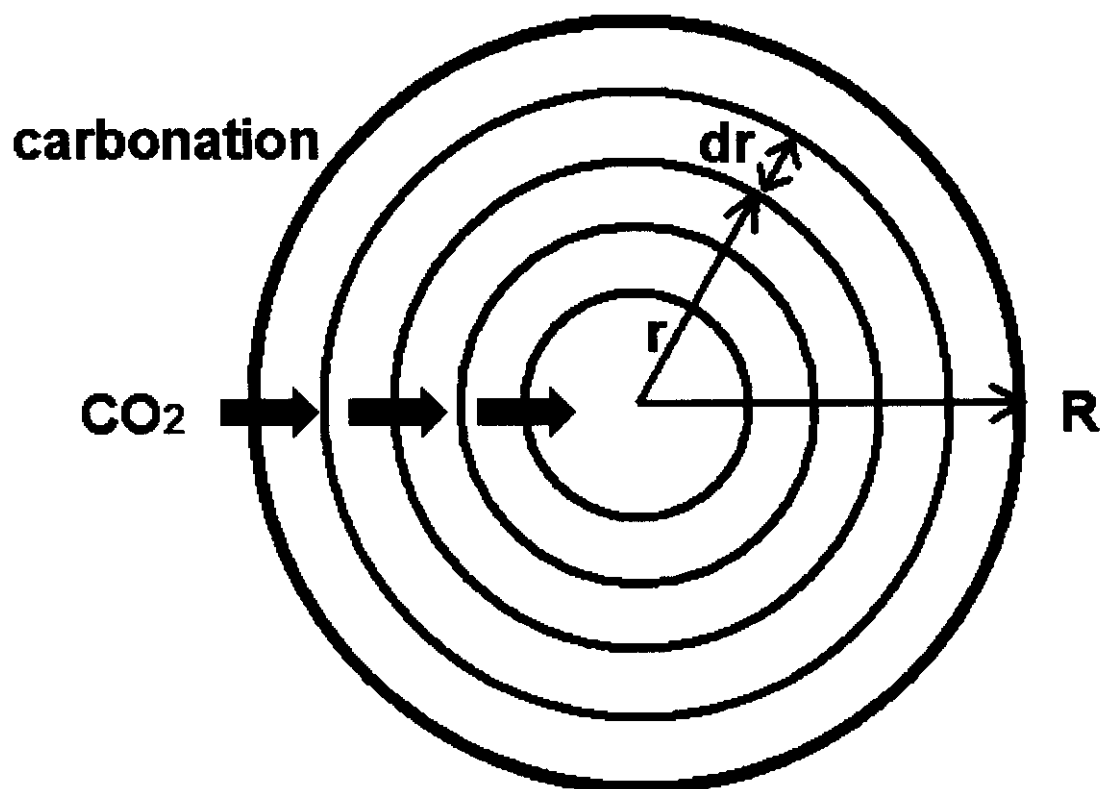


Fig. 5-3 ペレットモデル

5. 2 解析結果と考察

Fig. 5-4 に CaO 転化率の経時変化を示した。解析は Table2 の実験条件を対象とした。本解析モデルでは、反応による発熱、伝熱、活性化エネルギーなどの影響を正確に反映していないため、酸化カルシウムの高圧 CO_2 吸収反応を定量的に予測できるまでに至らなかった。そこで、解析結果における定性的な考察をおこなう。

実験結果と同様に、初期の反応速度が大きすぎると最終転化率が小さくなる現象がみられる。これを検証するため、ペレット中心からの距離と CaO 転化率の関係を解析し Fig. 5-5 に示した。ここで、ペレット外表面での反応の閉塞がペレット中心方向への CO_2 の拡散を阻害し、ペレット中心付近での転化率の低下をまねいていることが分かる。実験の考察では一次粒子の外表面での影響が大きいと述べたが、解析モデルでは一次粒子の存在を考えていないためペレット外表面での影響として表現された。これにより、細孔の閉塞が CaO 転化率向上をめざすにあたって無視できないものであることが確認された。

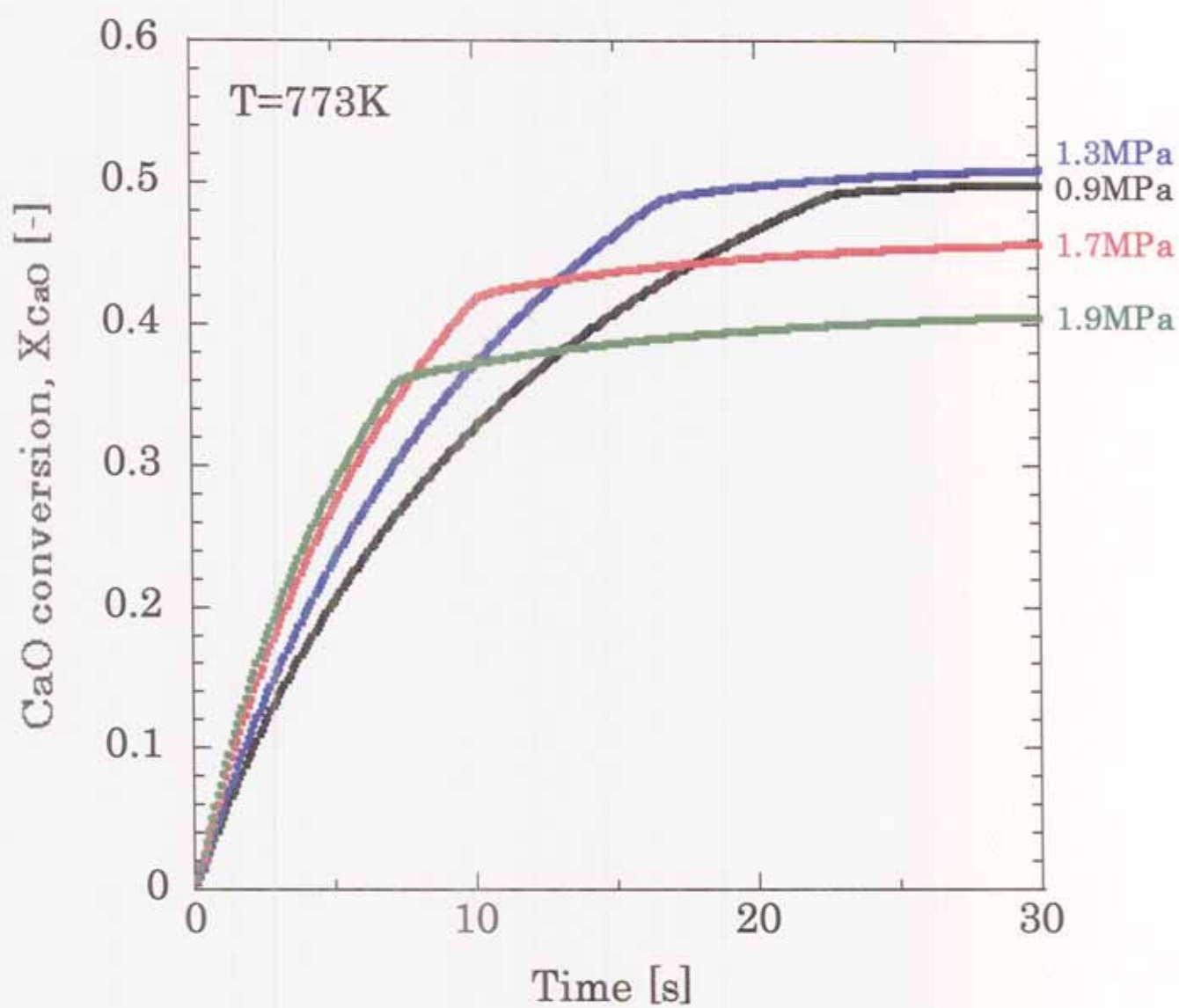


Fig. 5-4 CaO転化率の経時変化（解析結果）

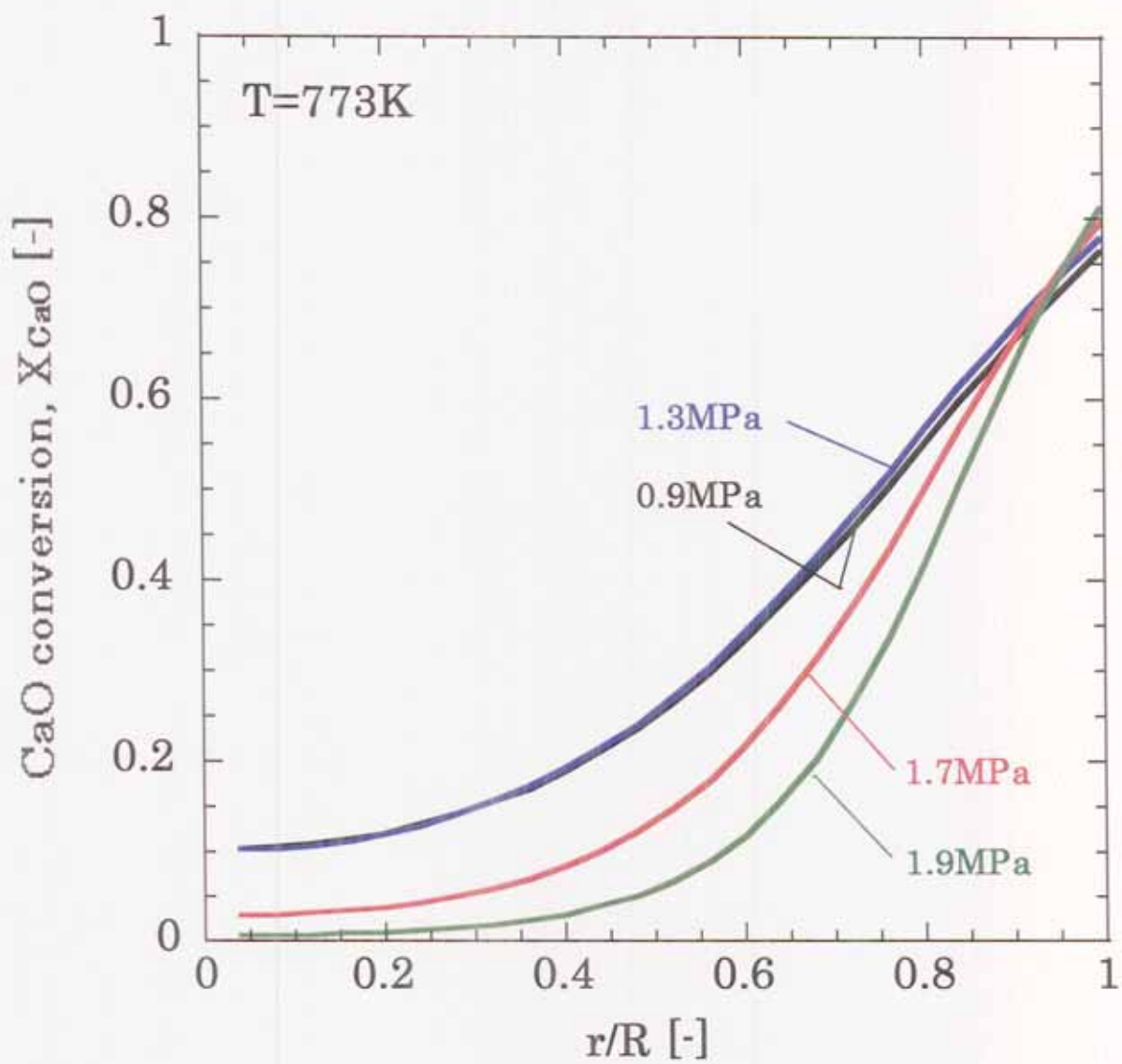


Fig. 5-5 ペレット中心からの距離と
CaO転化率の関係（解析結果）

第6章 「酸化カルシウムを用いた CO₂回収・再利用プロセスの評価」

本研究で得られた CaO の CO₂ 吸収特性を用いて CaO を CO₂ 吸着剤として用いた CO₂ 吸収プロセスを提案し、評価した。本プロセスの概念図を Fig. 6-1 に示した。本プロセスは固定床型反応器（4 塔型反応器）で行い、動作を 4 工程に分けることによって、連続的に CO₂ の回収ができるようになっている。

(1) CO₂ 吸収

$\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ の反応を 773K、CO₂ 分圧 2MPa で行う。

(2) 昇温

反応固体（CaO-CaCO₃）を 773K から 1273K まで昇温する。

(3) CO₂ 放出

$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ の反応を 1273K で行う。

(4) 冷却

反応固体（CaO）を 1273K から 773K まで冷却する。

超臨界プロセスから排出される CO₂ が 25℃（298K）であると仮定し、本プロセスの CO₂ を 1kg 回収するのに必要な CO₂ 回収熱原単位（MJ/kg-CO₂）を算出した。本研究では繰り返し反応性を考慮し、CaO 反応率は 0.4 であると仮定すると、CO₂ を 1kg 回収するのに必要な酸化カルシウムの量は 3.18kg となる。

(1) CO₂ 吸収工程

CO₂ 1kg を 298K から 773K に昇温するのに必要な熱量は、

$$\frac{1000}{M_{\text{CO}_2}} \times \int_{298}^{773} C_{p\text{CO}_2} dT = 5.1 \times 10^5 J \quad \text{— (25)}$$

なお、本研究では CO₂ 吸収反応の際に発生する反応熱は利用しないとした。

(2) 昇温工程

CO₂ 1kg 吸収後の反応固体は 40%が CaCO₃ で、60%が CaO であるので、この反応固体を 773K から 1273K に昇温するのに必要な熱量は、

$$\left(\frac{4.18 \times 0.4}{M_{CaCO_3}} \times C_{pCaCO_3} + \frac{4.18 \times 0.6}{M_{CaO}} \times C_{pCaO} \right) \times (1273 - 773) = 1.6 \times 10^6 J$$

— (26)

(3) CO₂放出工程

CO₂放出反応に必要な反応熱は 178kJ/mol なので

$$178 \times \frac{1000}{M_{CO_2}} = 4.0 \times 10^6 J$$

— (27)

したがって、本プロセスにおける CO₂回収熱原単位 (MJ/kg-CO₂) は、

$$5.1 \times 10^5 J + 1.6 \times 10^6 J + 4.0 \times 10^6 J = 6.1 MJ / kg - CO_2$$

— (28)

となった。

CO₂吸収セラミックス成形体 (Li₄SiO₄) を利用した 150℃の CO₂回収熱原単位は同様のプロセスでは 3MJ/kJ-CO₂程度との報告¹²⁾があり、酸化カルシウムを利用した方が CO₂回収熱原単位は大きくなったが、本研究の評価では本研究では CO₂吸収反応の際に発生する反応熱は利用しないものとして計算したので、反応により発生する熱量 (4.0MJ/kJ-CO₂) の有効利用を考えることで CO₂回収熱原単位が最小で 2.1 MJ/kJ-CO₂になる可能性があり、CO₂の回収・再利用プロセスに適していると考えられる。また、本プロセスでは CO₂放出方法として反応固体を大気開放条件において分解温度で加熱する手法を採ったが、反応塔を真空ポンプで減圧する方法もある。この場合、分解温度が低くなり、なおかつ、放出反応後の CO₂分離の手間が省ける可能性も高い。減圧条件下による反応固体の CO₂放出特性を評価することも、今後 CO₂の再利用プロセスの開発にとって重要になると考える。

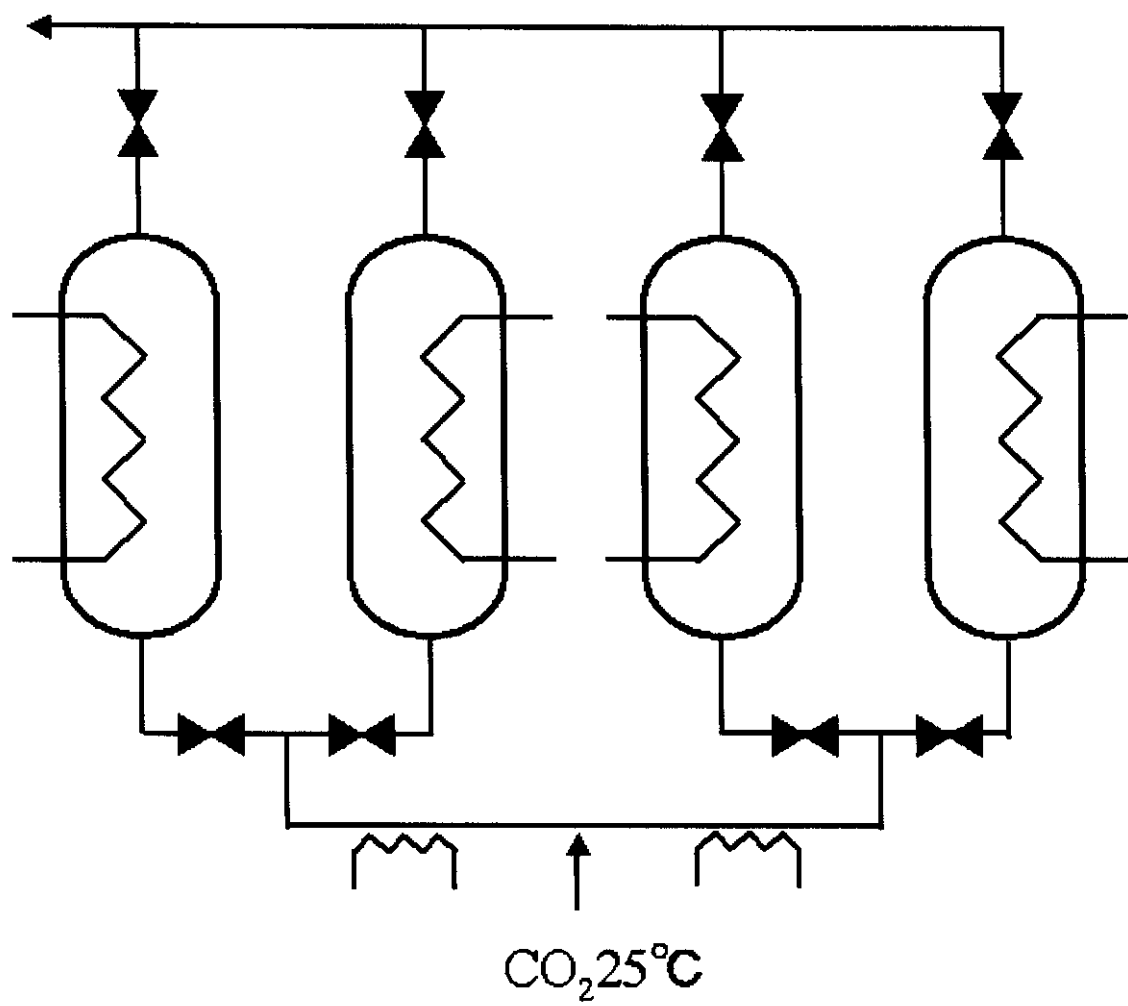


Fig. 6-1 CO_2 回収プロセスの概念図

第7章「結言」

超臨界プロセスから排出される CO_2 を回収・再利用するシステムに酸化カルシウムの炭酸化反応、炭酸カルシウムの脱炭酸化反応を利用することを提案し、酸化カルシウムを用いた高圧 CO_2 の吸収実験を行った。そこでシステムの設計に有用な高圧 CO_2 吸収・放出反応および繰り返し反応特性に関する反応解析、反応固体の構造解析、反応特性の数値解析を行った結果以下の結論を得た。

- (1) 本実験条件の範囲において、急速な反応を示し転化率が最大で 0.45 を得る酸化カルシウムペレットを作製した。
- (2) 本実験条件の範囲では、酸化カルシウムの炭酸化の初期反応の機構は次式によって示されることを確認した。

$$r = k C_{\text{CaO}}^{1.5} C_{\text{CO}_2} \quad \text{--- (11)}$$

$$k = 3.54 \times 10^{-2} \exp\left(\frac{-44.8 \times 10^3}{RT}\right) \quad \text{--- (15)}$$

- (3) 高圧条件下（反応温度 773K, CO_2 供給圧力 2MPa）においても酸化カルシウムは炭酸化・脱炭酸化反応を安定して繰り返し、5 回繰り返しても炭酸化の最終反応率が 0.4 程度得られることがわかった。
- (4) 作製した反応固体の炭酸化前と炭酸化後の細孔構造を電子顕微鏡で観察することによって、ペレットを構成する $5\mu\text{m}$ 程度の構成粒子はさらに小さい微小粒子からなっていて、これらの微小粒子同士が作る隙間が構成粒子の細孔を形成していることがわかった。
- (5) 作製した反応固体を窒素吸脱着分析装置で細孔径分布を測定することによって、炭酸化・脱炭酸化反応を繰り返すと、構成粒子の細孔が減少することがわかった。
- (6) 本研究で得られた CaO の CO_2 吸収特性を用いて CaO を CO_2 吸着剤として用いた固定床型反応器（4 塔型反応器）で行う CO_2 吸収プロセスを提案した。本プロセスの 25°C の CO_2 を回収するのに必要な CO_2 回収熱原単位は 6.1 MJ/kg-CO_2 であった。

参考文献

- 1) 天本一平, 寺井隆幸, 梅津浩, 大林弘, 和泉昌弘 , ケミカルトラップ充填材(NaF)の除去技術に関する検討 , 日本原子力学会「2002 年春の年会」要旨集 , K23 (2002)
- 2) 荒井康彦 , 超臨界流体のすべて , テクノシステム , p393-395 , (2002)
- 3) 山崎勝康 , 火力発電所からの CO₂ 回収技術 , 火力原子力発電 , Vol.45 , No. 4 , p405 , (1994)
- 4) 相原 雅彦, 永井 敏之 ら, 炭酸化・脱炭酸化反応による熱エネルギーの貯蔵・昇温のための固体反応物の開発, エネルギー・資源, Vol. 20, No. 4, p383-389, (1999)
- 5) 西出敏司, CaO/CaCO₃ 系ケミカルヒートポンプに適した固体反応物の研究 (平成 11 年度卒業研究要旨) , (2000)
- 6) 化学工学資料のページ,
http://irws.eng.niigata-u.ac.jp/~chem/itou/resource/res_home.html
- 7) MASANOBU HASATANI et al., APPLICABILITY OF CARBONATION/DECARBONATION REACTIONS TO HIGH-TEMPERATURE THERMAL ENERGY STORAGE AND TEMPERATURE UPGRADING, J. Chem. Eng. Japan, Vol. 29, No. 1, p123, (1996)
- 8) 中村亘男, 千原秀昭 訳, アトキンス物理化学上 (第 4 版) , 東京化学同人, データ表 p9, p12, p21 , (1997)
- 9) 吉井拓史 , 酸化カルシウム-炭酸カルシウム系ケミカルヒートポンプに用いる固体反応物の反応速度解析 , (平成 15 年度卒業論文) , (2004)
- 10) 橋本 健治, 反応工学, 培風館, p14-15, (1998)
- 11) 橋本 健治, 反応工学, 培風館, p33-35, (1998)
- 12) 山田 和矢, 中川 和明, 萩原 喜一, セラミックス吸収材を用いた二酸化炭素回収システム, 東芝レビューVol. 59 No. 1 (2004)