

Development of System for Fixation and Capture of Carbon Dioxide

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-12-08 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Takimoto, Akira メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00049256

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



低コスト・低環境負荷の二酸化炭素
回収・固定化システム

17560178

平成17年度～平成18年度科学研究費補助金
(基盤研究(C)) 研究成果報告書

平成19年5月

金沢大学附属図書館



1300-04392-X

本 昭

研究科教授

はしがき

本成果報告書は、平成17年度から18年度の2カ年間にわたり、基盤研究(C)として文部科学省科学研究補助金の補助を受けて行われた研究成果をまとめたものであり、その研究組織および研究経費、さらにその成果として現段階で公表された研究発表は以下の通りである。

研究組織

- 研究代表者： 瀧本 昭（金沢大学自然科学研究科・教授）
研究分担者： 多田 幸生（金沢大学自然科学研究科・助教授）
研究分担者： 大西 元（金沢大学自然科学研究科・助手）
（研究協力者： 石田 哲義（北陸電気保安協会・副部長）

交付決定額（配分額）

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
平成17年度	2,600,000	0	2,600,000
平成18年度	900,000	0	900,000
総計	3,500,000	0	3,500,000

研究発表

(2) 瀧本, 多田, 大西, 山口「ミスト化ゼオライト粒子による二酸化炭素の回収・固定」第43回日本伝熱シンポジウム講演論文集, Vol. 1, (2006.5.31), pp. 219-220.

研究成果による工業所有権の出願・取得状況 なし

研究成果

目次

1. 研究の目的と概要	1
2. 二酸化炭素回収-固定化と海洋再生システム	7
2-1 システムの概要	
2-2 システムのプロセス	
3. 実験装置および方法	15
3-1 エコブロック体形成のためのゼオライト粒子による CO2 回収実験	
3-2 CO2 固化実験	
3-3 エコブロック体の水中における CO2 ガス固定性能実験	
4. 結果および考察	24
4-1 ゼオライト粒子による CO2 回収実験	
4-2 エコブロック体形成による CO2 固化	
4-3 エコブロック体の水中における CO2 ガス固定性能及び海洋再生	
5. 石炭火力発電所への適用シミュレーション	54
5-1 日本の石炭火力発電所の現状	
5-2 本システムの石炭火力発電所への適用による CO2 ガス削減, エコブロッ ク体生産シミュレーション	
6. まとめ	64

1. 研究の目的と概要

21世紀、「持続可能な発展」に向けた地球環境対策技術の確立は重要な課題であり、中でも地球温暖化防止対策のためのCO₂の回収-固定化技術は最大かつ緊急な課題となっている。IPCC（気候変動に関する政府間パネル）の報告によれば、20世紀中の地球の平均地上気温の上昇量は、 $0.6 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ であり、1990年から2100年までの間に1.4~5.8°C上昇、海面水位も0.09~0.88m上昇すると予測されており、気候の変化、自然生態系並びに農作物など、人類の生存基盤への多大な影響が懸念されている。

自然に存在する温室効果ガスには、水蒸気、CO₂、メタン、一酸化炭素、オゾンなどがあり、人為的に発生する温室効果ガスには、CO₂、メタン、一酸化炭素、HFC（ハイドロフルオロカーボン）などがある。メタン、亜酸化窒素、HFC等の一定量あたりの温室効果はCO₂に比べてはるかに高いが、CO₂の排出量が膨大であるために温暖化への寄与度は全世界における産業革命以降の累積で約64%、近年の日本の場合は94%以上を占めている。現在のCO₂濃度の増加率は少なくとも過去2万年で例のない高い値であり、CO₂排出量の削減が重要な課題であるといえる。

1997年12月には、気候変動枠組条約締約国会議（COP3）において、2008年から2012年までの間の温室効果ガスの排出量についての削減目標などを内容とした「京都議定書」が採択され、1990年比で少なくとも5%削減することとなったが、2010年までにこの目標値を達成するのは困難とされており、CO₂削減への世界的取り組みが求められている。

具体的なCO₂削減方針は、RITEの「二酸化炭素固定化・有効利用技術戦略マップ2006」によると世界のCO₂の排出量は現状80億t-C/yearから2050年に110~240億t-C/year程度に増大すると見積もられており、CO₂対策コストの観点から大気中CO₂濃度は550ppmを上限とし、この濃度で安定化させるための全世界におけるCO₂削減量は、2015年は80億t-CO₂/year=22億t-C/year、2030年は150億t-CO₂/year=41億t-C/year、2050年は270億t-CO₂/year=74億t-C/yearの削減が必要と見積もられている。CO₂対策技術は速やかに削減効果を出すことが要求されるため、まずは実行可能なものから着手し、順次高度な目標のものに移行して行く方針となっている。さらに、現在有効と考えられる対策技術の早急な完成ならびに新しい対策技術の探索・研究にも継続的な努力することも必要である。

このCO₂濃度の増大を、いかにして食い止めるかが世界的課題であるが、2000年の世界におけるエネルギー発生は石炭などの固体源によるものが27%、石油が40%、天然ガスその他のガスによるものが22%、地熱、風力が0.4%、水力が2.5%、原子力が7%で、炭酸ガス発生を伴うエネルギー源が90%、これに対して発生を伴

わない風力、水力、原子力などの合計は 10%に留まっている。地球温暖化の観点から、太陽発電を含めて後者のエネルギー開発に関心が寄せられるが、基本的には、現在の大量生産・大量消費エネルギー多量消費型社会から、省エネルギー・資源循環型社会への転換を第一に行わなければならない。しかし、今後もエネルギー供給源として石油、石炭、天然ガスといった化石燃料に依存せざるを得ないこと、化石燃料の埋蔵量、採取地域の偏りから、単位熱量あたりの CO₂ 排出量の最も多い石炭への依存が高まることが予想される。

化石燃料を有効に消費する観点から、2004 年 6 月、経済産業省資源エネルギー庁の私的研究会であるクリーンコールサイクル研究会による中間報告「2030 年を見据えた新しい石炭政策のあり方」がまとめられ、石炭政策の 3 つの目標として「石炭利用に伴う環境負荷の低減」、「エネルギー源多様化の観点からの石炭利用」、「石炭の安定供給確保」が掲げられ日本における石炭利用の方向性が示されている。石炭をクリーンに利用する取組みの例として石川島播磨重工業、石炭エネルギーセンター、電源開発共同で石炭火力発電所から 90[%]以上まで CO₂ 濃度を高めて排出する「酸素燃焼技術」の開発がすすめられている。また、アメリカやオーストラリアなど世界中で CO₂ 排出の低減及び石炭を効率良く利用する技術「クリーンコールテクノロジー」を重要なエネルギー戦略と位置付け急速に開発が進められている。

大気中に放出された CO₂ ガスは地球上の生物圏、岩石圏、水圏、大気圏を相互に移動する経路で成り立っており、中でも地球表層付近での最も大きな炭素リザーバーは海洋である。大気-海洋間での CO₂ は主に水温、対流などによるもの（溶解ポンプ）と植物による光合成（生物ポンプ）によってバランスが保たれているが、CO₂ ガスの大量放出と海中溶解によるこのバランス崩壊の結果、海洋の酸性化を招き、海洋中のサンゴ礁やアラゴナイトの殻を持つウキビシガイなどの殻の溶解など生態系への影響が懸念されている。

さらには、魚介類の産卵場所や隠れ家である一方で、太陽光と魚類その他の海洋生物から排出される CO₂ で光合成をするなど沿岸における海藻の群落である藻場は海洋生物にとって必要不可欠であるが、近年藻場のアラメやコンブ等が枯れ果てて焼跡のような状態になる「磯焼け」と呼ばれる現象が起きている。この磯焼けを引き起していると考えられる原因は海流や気候変動による水温変化説でまたはウニ等の食害動物による捕食説など今だに明らかにされていない。

以上のことから、CO₂ ガスの回収・固定化、ならびに海洋の再生技術を確立しておく必要があると言える。

ガス吸収には、気相中の可溶成分が液体中に単に溶解する物理吸収と、液相中で可溶成分と液中の反応成分との間に化学反応を生じる化学吸収がある。しかし、これらは化学反応の影響を考慮した反応係数を用いることにより統一的に論じるこ

とができる。

ガス吸収速度に関係する研究は、今世紀のはじめにもいくつか発表されているが、Lewis-Whitman の二重境膜説は物質移動係数を理論的に取り扱うために考え出された最初の吸収速度理論である。

その後、静止したガスの流下液膜への吸収における物質移動速度論の研究は八田、Pigford により行われている。

1970年代後半から、Chung・Mills や Henstock・Hanratty の乱流液膜を対象にした実験的研究、Yih・Seargrave や Grossman の気流せん断力および溶解熱の影響を考慮した理論的研究、柴田・萩原・鈴木の鉛直円管内流下液膜へのガス吸収に関する数値解析などにより詳細な測定と厳密解が報告されている。また、ガス吸収の促進を目的として長崎・土方らは、スピーカにより液膜表面へ外部振動を加え、表面波の熱・物質伝達に及ぼす影響を実験的に追究した。

凝縮に関しては Nusselt をはじめとして伝熱工学において多くの研究者により研究がなされ、ミストすなわち気流中の凝縮に関する研究としては、林・瀧本らの平行平板間におけるミスト発生時の熱・物質伝達についての一連の研究、小竹あるいは土方・森の強制対流下でのミスト生成についての研究、奥山・吉沢らの気相中での微粒子の生成・成長についての理論的な評価および実験的な考察がある。

また、ミスト滴へのガス吸収機構においては液滴と連続層流体間の物質移動に関する研究が行われている。これに関しては化学工学の分野において数多くの研究があり、代表的な理論的研究として、液滴内の物質移動が分子拡散となるとした Newman の研究、液滴内に循環流がある場合の Kronig・Bring や Handlos・Baron の研究があり、総括的なものとしては城塚・村上のレビューがある。さらに、谷口・浅野は水スプレーを用いた炭酸ガスの吸収実験を行い実験結果と Newman の理論式がよく一致することを示した。

凝縮によるガス吸収については、野津・井上らが復水器などの凝縮水膜への炭酸ガス吸収に関する数値解析のみでありガス吸収の促進を目的としたものは現在まで行われていない。

また、ゼオライトへのガスの吸着については、化学工学の分野で様々な研究者によって研究が行われている。高圧空気中の炭酸ガスの除去については川井・鈴木らの研究があり、ゼオライトによるフロンの吸着については吸着等温線の検討も含めて、水野・小林らが様々な研究が行われている。また、鈴木・迫田らは親水性および疎水性ゼオライトへの二酸化炭素吸着における高濃度水蒸気共存の影響を評価している。

また、二酸化炭素の固定化技術においても様々な研究が行われており、物理的方法、化学的方法、生物利用法、隔離法と大きく4つに大別される。物理的方法には膨大な吸収源を持つ海洋への吸収と、鉱物による固定があげられる。また化学反応

を利用して新たな化合物を合成する化学的方法には、接触水素化反応、光化学反応、電気化学反応、ポリマー合成、人工光合成などの手法が研究されているが、コストや処理能力を考えると、実用化は難しいとされている。また生物利用法として代表的な物は現在唯一実用化が進められている、植物による固定である。植物による光合成は最も環境に適合しており、低環境負荷な固定化法であると考えられるが、CO₂排出量の膨大さを考えると、固定化法の主力としての活躍は期待できないのが現状である。

隔離法としては海洋または、地中帯水層への隔離が提案され実証試験を行っている。海洋隔離には3つの手法が考案され、1つは液体CO₂の密度が海水より大きくなる3000m以深の深海底に送り込み貯留する方式(深海底貯留)、沿岸から数100kmの沖合、海洋の中深層と呼ばれる1000～2500mの海水中へCO₂を直接放流し拡散させる方式(深層水放流)、さらに水深200m程度の表層水にCO₂ガスを直接溶解する方式(浅海放流)があるが、この手法についてはCO₂ガスの放出による生物形態への影響がない事やCO₂ガスの数百年オーダーでの上昇速度及び長期貯留が可能である事を前提とするものである。

一方、地中隔離は原油増産回収(EOR)法や帯水層隔離、廃油田・ガス田への隔離法がある。原油増産回収(EOR)法は、CO₂と原油が超臨界圧下において自由に混ざりあう状態(ミッシブル状態)を形成し、原油の粘土低下、原油の流動性を高めて原油回収率向上を図るものである。帯水層隔離は、深度700～3000mにおける地下に帯水層と呼ばれる内部に水を蓄えている地層構造を利用しCO₂を超臨界状態で貯留させる方式である。CO₂が再び大気へと放出される事なく安定に貯留されるためにはキャップロック(帽岩)と呼ばれる不透過層が存在しなければ成し遂げられない方法である。分離・回収の現状として、'96年10月のノルウェーを皮切りに日本では新潟・長岡において試験が行われるなど、世界的な回収・貯留プロジェクトの中で、回収技術の実証を行ったプラントは11あり、そのうち10は化学吸収法を、1つは物理吸収法を採用している。

中でも、化学吸収法を用いたCO₂分離プラントの日本の技術レベルは高く、消費エネルギーの小さい吸収液が開発されている。地中隔離と結合して4200円/t-CO₂を2015年までに1000円/t-CO₂台のコストで回収を実用化するために、さらなる低温再生吸収液の開発や設備のコンパクト化による設備コストの低減などの問題解決が急がれる。隔離の現状として、地中隔離は世界で実証試験並びに一部商業ベースで行われているが、地中貯留に関するパイプライン高圧化などの輸送コストの低減、安定に貯留可能な貯留層の探索・貯留量の推定精度向上技術と技術課題が残されている。海洋隔離は生物影響、予測手法等に関する科学的知見の集積を進行させ2030年頃までにモデル海域での実証を行い実適用に向けて国際的・社会的合意を獲得する事が当面の目標と掲げられ未だ研究・技術開発の課題が残されている。

いずれの方式も投入深度(水深)が深い故、パイプラインまたは船舶による搬送-圧入における膨大なエネルギーが必要である他、地中貯留の事故例として'86年カメルーンのニオス湖で起きた突発的なCO₂漏出による付近住民1700人と数千頭の家畜が窒息死すると言った火山国や地震国には断層によって帯水層が細かく分断しており十分なCO₂隔離場所が困難など地理的課題も残されている。

石炭の燃焼により発生する石炭灰(フライアッシュ)や、製鉄所から排出される鉄鋼スラグなど産業廃棄物の有効利用についても様々な手法が考案・実行されている。友寄・山城・波平らは石炭火力発電所における石炭燃焼によって発生するフライアッシュを混入した低アルカリタイプのコンクリートを開発し、沿岸域における荒廃現状である「磯焼け」などの抑制ならびに藻類の着生・周囲環境への影響を評価している。また、高橋・藪田らは、鉄鋼製造工程において副産物として発生する製鋼スラグの有用成分に着目しCO₂ガスを高圧にして製鋼スラグへ吹き込む事によって炭酸固化体である藻場造成礁「登録商標：マリブロック」を製造・海底に沈設し、海藻の育成を広島県他全国各地にて試験をしている。

本研究は、以上の観点から大量に排出される一次エネルギーの燃焼排ガスや、製鉄所・セメント工場からの集中発生源の排ガスを対象に、ゼオライト微粒子を核とした凝縮性気体のミスト化を利用したCO₂ガスの低コストで低環境負荷かつ効率的なCO₂ガス回収・固定化システムの開発を目的とする。

具体的には鉛直冷却円管内のゼオライト微粒子、ガス、水蒸気を含む混合気流を対象に、凝縮とミスト化、さらにはゼオライト微粒子の吸着能を利用した新たなガス吸収法と、酸化カルシウムと硫酸カルシウム二水和物の混合物を利用したCO₂固化、ならびに固化されたCO₂を含むブロック体の海洋中における安定性と周囲環境への影響について実験的に追求し、石炭火力発電所へ本システムを適応する事によるCO₂排出の低減効果とエネルギー源としての石炭の有効性(クリーンコールテクノロジー)についてシミュレーションにより評価を行うものである。

本報告は6章により構成されている。以下に各章の内容を概説する。

1. 研究の目的と概要

研究背景および従来の研究，本研究の目的と概要が述べられている。

2 二酸化炭素回収-固定化と海洋再生システム

まず，本研究で提案する CO₂ ガス回収-固定化と海洋再生システムの概要を述べ，その後各プロセスの詳細について述べられている。

3. 実験装置および方法

本研究で使用する実験装置について説明および実験・測定方法が述べられている。

4. 結果および考察

まず，ブロック体成形を目的としたゼオライト粒子による CO₂ ガス回収実験結果が示され，ついで本研究におけるこれまでの CO₂ ガス回収装置，凝縮液膜法との比較のもと考察が行われている。

また，固化実験結果として酸化カルシウム，硫酸カルシウム二水和物，ゼオライトの添加割合によるブロック体成形条件，ブロック体の水中における CO₂ ガス固定性能について述べられている。

5. 石炭火力発電所への適用シミュレーション

日本の石炭火力発電所からの石炭灰，硫酸カルシウム二水和物及びガス排出量の現状に基づき，本システムの石炭火力発電所への適用によるガス削減効果及びエコブロック体について形成シミュレーションし，石炭の有効性について評価を行っている。

6. まとめ

各章で述べられた項目について，総括的に述べられている。

2. 二酸化炭素回収-固定化と海洋再生システム

本研究は年間に排出される二酸化炭素の70億トン-C(図2-1)の約25%を占める一次エネルギーの燃焼排ガスや火力発電所、製鉄所、セメント製造所、石油化学工場などのような大規模な固定発生源から排出される大容量・高濃度のCO₂ガスを対象に、ゼオライト微粒子を核とした凝縮性気体のミスト化を利用したCO₂ガスの低コスト・低環境負荷・効率的な回収-固定化および海洋再生に関する一連のシステムを提案する。

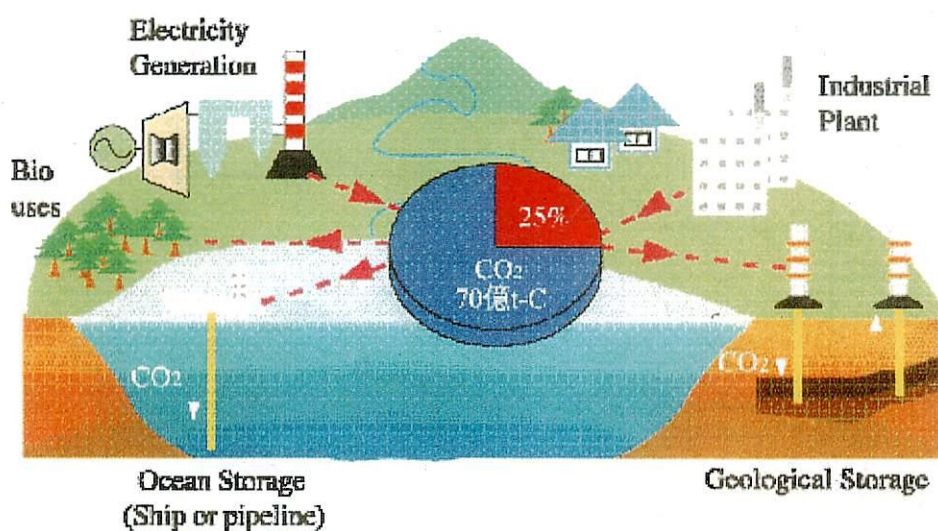


図 2-1 CO₂ ガスの排出及び処理

2-1 システムの概要

火力発電所、特に石炭火力発電所ではボイラーから大量の排ガスと同時に大量の石炭灰が廃棄物として発生する。現在我が国では発電所だけで年間約750万トン、製鉄所などからも約240万トンもの石炭灰が発生しており、今後もエネルギー需要の増加に伴う石炭火力発電所の増設によりますますその発生量は増加することが予想される。そこで、現在この処理法が国内外で大きな環境問題となっていることから、我が国ではこの石炭灰を「指定副産物」として定め、限りある資源を有効に利用し、廃棄物の発生を抑え環境の保全を促進しようとする法律が制定された。

そのような背景から本研究ではこの石炭灰をアルカリ処理し得られるゼオライトという分子吸着能力を持つ物質に着目し、低コスト、低環境負荷、かつ効率的なCO₂ガス回収-固定化とエコブロック体の形成による海洋再生システムを提案する。

本システムの概要図を図2-2に示す。ボイラーで発生する排ガスは脱硝装置を経た後電気集塵装置において石炭灰が除去される。本システムはこの石炭灰をゼオラ

イトへと変換する改質装置を通し、CO₂ 吸着能力を持つゼオライト微粒子として再び排ガス中に投入する事により CO₂ ガス吸着を行い、さらには CO₂ を吸着したゼオライト微粒子を脱硫装置から排出される硫酸カルシウム二水和物(二水石膏)を利用して固化、魚礁として有効利用し海中に固定するというものである。

本システムは(1)凝縮及びゼオライトを核としたミスト化による CO₂ ガス回収、(2)エコブロック体による CO₂ の 固化、さらに(3)エコブロック体による CO₂ ガス海洋固定及び海洋再生という3つのプロセスに分かれる。次節よりゼオライトという物質の特性とともに、各プロセスについて詳しく述べる。

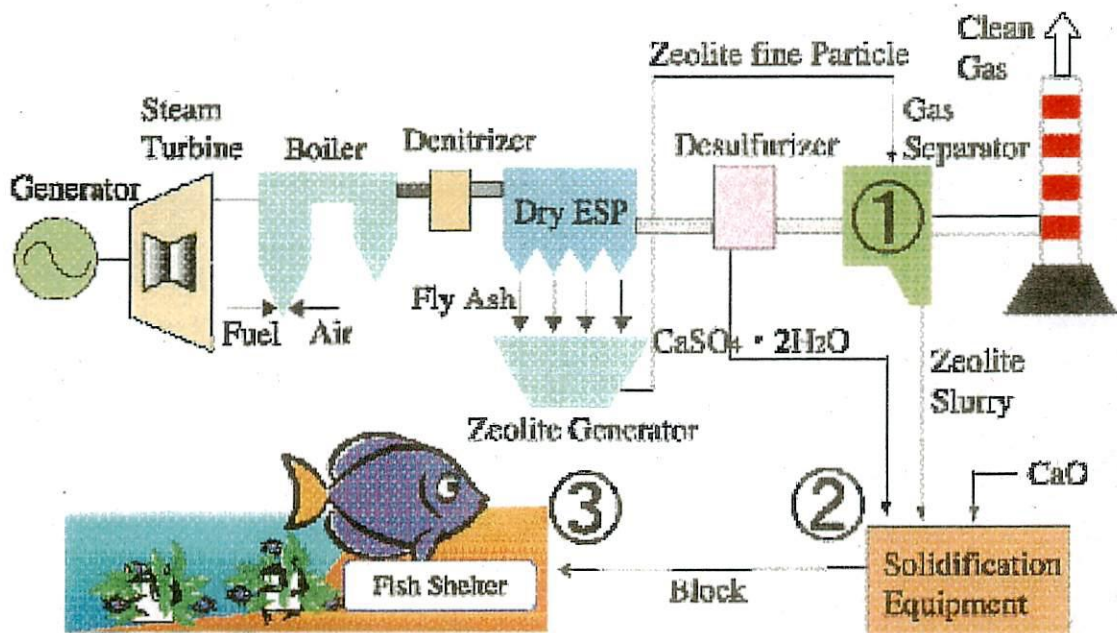


図 2-2 本研究における CO₂ ガス回収-固定化と海洋再生システム

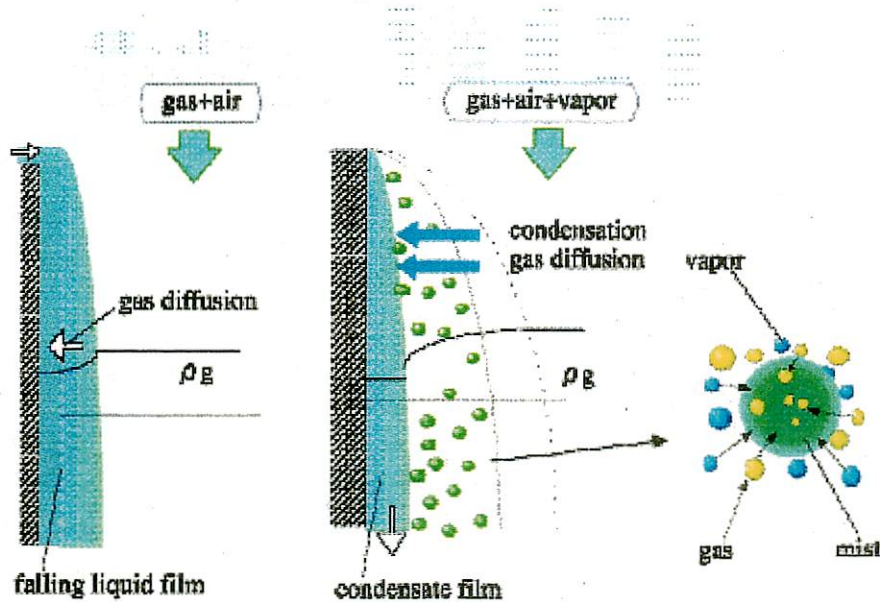
2-2 システムのプロセス

2-2-1 凝縮過程を利用した CO₂ ガス吸収

ガス吸収機構は、気相と液相の溶質成分の濃度差を利用した物質移動操作であり、そのプロセスは、溶質成分が気相を拡散して気液界面まで達し、液相に溶解、移動するという三段階からなっている。この時、移動速度は、各相中での拡散速度と界面抵抗により決定されるが、一般に液相中の拡散速度は気相中に比してはるかに遅く(拡散係数で4オーダーの差)、また、界面抵抗は小さな値と考えられているため、吸収速度は液相内の拡散速度に支配される。

本研究者が提案してきた凝縮液膜法を流下液膜法と比較して図 2-3 に示す。ガス吸収が液相内拡散律速となる流下液膜法 (a) に対して、凝縮液膜法 (b) は、凝縮性気体を含む高温の混合気を冷却面と接触させ、凝縮液膜の形成と同時にガス分子を液膜表面への気相拡散輸送により吸収させる。この時、液膜表面へのガス濃度は凝縮により常に更新されるため、高いガス濃度ポテンシャルが維持される。また、

ガス吸収と凝縮の速度比が一定で液膜内ガス濃度は一様分布となり、液相内の拡散輸送は無視できるため、ガス吸収は気相内ガス拡散律速となり、促進が期待される。



(a) Falling liquid film method (b) Condensate film method

図 2-3 凝縮過程を利用した CO₂ ガス吸収法(凝縮液膜法)の概念

2-2-2 ゼオライト微粒子を核としたミスト成長による CO₂ ガス吸収

前節で述べた凝縮液膜法によるガス回収では、水に対する CO₂ の溶解度が非常に小さいことから、ガス回収率に限界が生じる。そこで本研究では凝縮液膜法に加え、ゼオライトの分子吸着能力を利用した新たなガス吸収プロセスを取り入れさらなる吸収促進を追求する。そのゼオライト微粒子を核としたミスト成長による CO₂ ガス吸収法の概念図を図 2-4 に示す。凝縮性気体を含む高温の混合気の凝縮過程では、気流中に熱力学的に不安定な状態、すなわち過飽和な状態場が生成される。この時安定系に移行する過程の一環として気流中にある塵や埃を核としてミストを発生する。このミストはガス吸収に対する吸収表面積の増加や拡散距離の短縮など二次的な吸収促進効果をもたらす。さらに本研究はこのミスト発生の核として、CO₂ 吸着能力の高いゼオライト微粒子を供給し、ゼオライト微粒子を核としたミスト発生によりゼオライト微粒子へのガス吸着、ならびにミスト発生によるガス吸収促進効果によりさらなるガス回収率の向上をねらったものである。

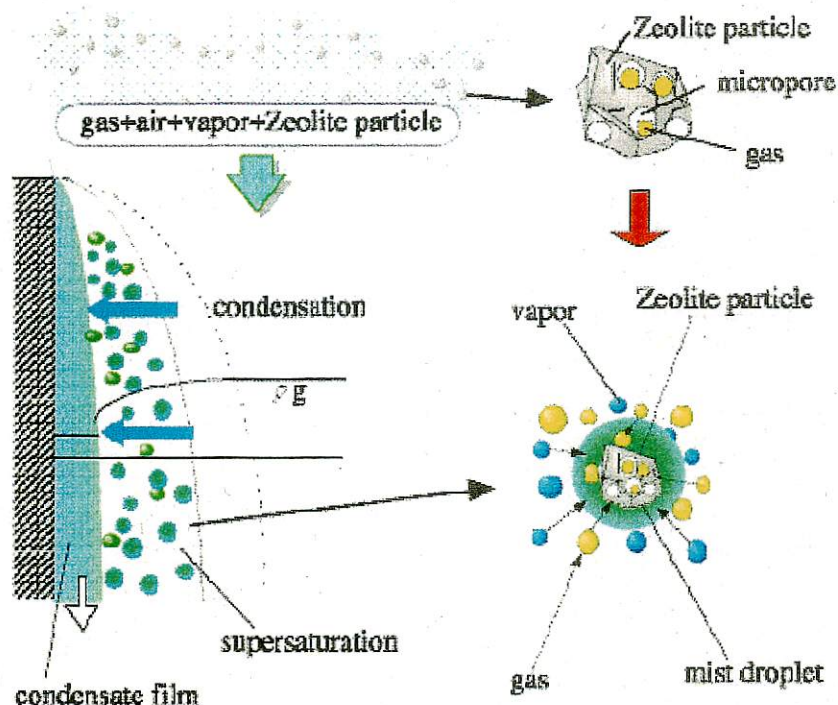


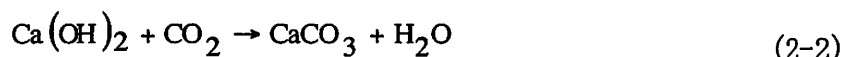
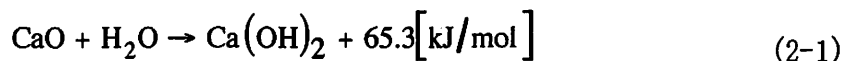
図 2-4 ゼオライトをミスト核としたミスト成長による CO₂ ガス吸収法

2-2-3 エコブロック体による CO₂ ガス固定化システム概要

本研究で提案する CO₂ ガス回収法では、回収された CO₂ ガスはゼオライト微細孔内、凝縮液中、およびミスト滴中に存在する。しかし、回収されたミスト化ゼオライト微粒子、および凝縮液をそのまま放置しておけばゼオライト中に回収されているガスはなんらかの衝撃等により脱離する可能性がある。また、ミスト滴、凝縮液中に回収されたガスも水の蒸発に伴い大気中に放出されることが懸念される。従って、ガス回収後の固定化法を確立することは本システムを構築する上で非常に重要な要素である。前章でも述べたように二酸化炭素の固定化技術としては物理的、化学的、生物利用、隔離法などが様々な研究機関で研究・開発が行われている。しかし、これらの多くは回収後の CO₂ を一度液化貯蔵した上での処理法ゆえのエネルギー、コストの消費が実用化に向けての大きな障壁となっている。そこで本研究では、ガス回収法で効率的に回収した CO₂ を含むミスト化ゼオライト粒子、および凝縮液を低コストで調達可能な凝固剤を利用し硬化させ、海中で魚礁等として有効利用し、自然環境へ転生させるという低環境負荷な固定化法を提案する。その具体的な手法は以下に述べる。

本研究ではガス回収装置から回収されたミスト化ゼオライト微粒子、および凝縮液を安価で調達可能な生石灰(酸化カルシウム: CaO)と火力発電所の排煙脱流装置から発生する二水石膏(硫酸カルシウム二水和物: CaSO₄ · 2H₂O)との混合物を凝固剤として硬化させ、内部に CO₂ を包蔵した魚礁ブロックとして海中に固定するものである。その機構を図 2-5 に示す。ガス回収装置で CO₂ ガスを吸着、吸収したミス

ト化ゼオライトおよび凝縮液を回収し、それに凝固剤として生石灰と二水石膏および適量の水分を加える。すると生石灰の消化反応が起こり生石灰は水酸化カルシウム： $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に変化する(式 2-1)。また、その発熱により徐々に水分が蒸発、さらに生成された水酸化カルシウムは大気中および凝縮液中より CO_2 を吸収し炭酸カルシウム(CaCO_3)に変化することで硬化する(式 2-2)。



この時二水石膏は生石灰の水和反応遅緩剤として作用する。自硬性を示す生石灰はそれ単独による水和反応では、反応熱による急激な温度上昇に伴う水分蒸発により反応後の物質は硬化しないが、生石灰に二水石膏を添加するとそれが水和反応遅緩剤として作用し温度上昇がゆっくり進行、またピーク温度の低減効果も加わるため反応後の物質は硬化する。この手法によって、ゼオライトに吸着、また凝縮液中に吸収された CO_2 は自己反応熱による省エネルギーな固化が可能であり、また、形成されたブロック体はサンゴなどの主成分である炭酸カルシウムと、水中では中性・無害である二水石膏で構成されるため、このブロック体は非常に安定で、海水中で魚礁として有効利用することはきわめて低環境負荷な固定化法といえると考えられる。さらに凝固に必要な凝固剤の原料となる二水石膏は、火力発電所の脱流装置から産業廃棄物として排出されるものであり、また、生石灰は我が国に豊富に存在する石灰石を約 900°C に焼成して得られ、身近な例では菓子類の乾燥剤として利用されているなど非常に安価なものであることから、低環境負荷であることのみならず、低コストな固定化法といえる。

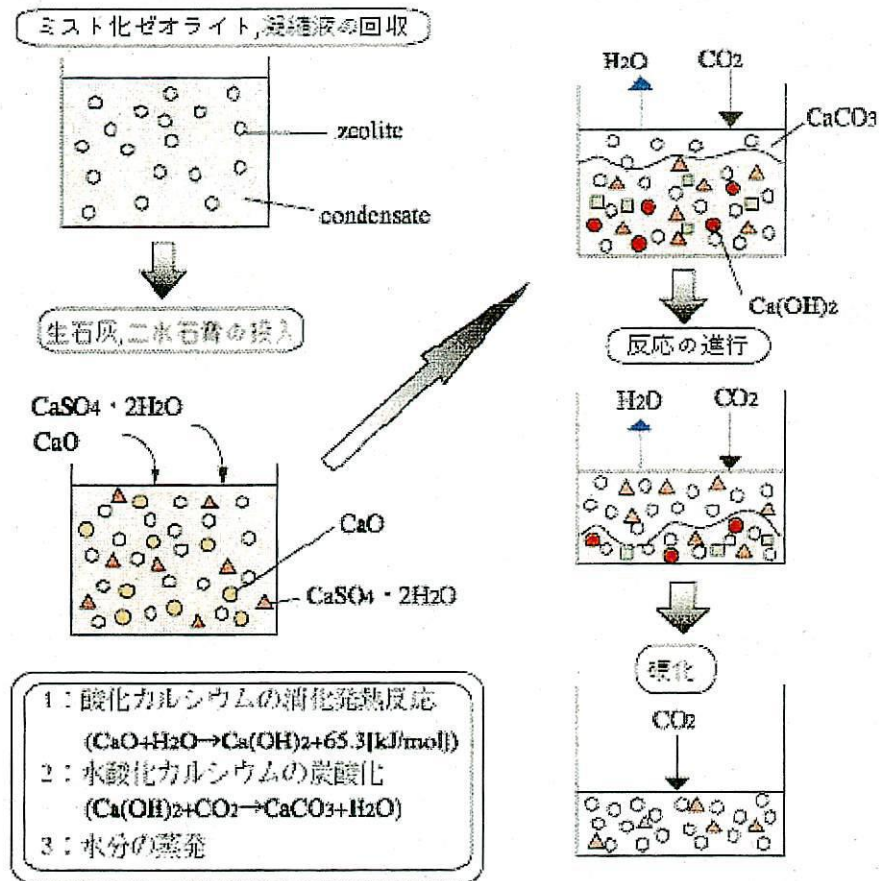


図 2-5 エコブロックによる CO2 ガス固定化法

2-2-4 海洋酸性化のメカニズムとエコブロック体による海洋再生

第 1 章でも述べたが、大気中に放出された CO2 ガスは最も大きな炭素リザーバーである海洋に溶解し大気-海洋間のバランスが保たれているが、エネルギー供給源として石油、石炭、天然ガスといった化石燃料に依存してきた結果、CO2 ガスの大量放出と海中溶解が大気-海洋間のバランスを崩壊させ海洋の酸性化が進んでいる。酸性化とは、海水が酸性に変化することではなく本来弱アルカリ性である海水が CO2 ガスの溶解によってアルカリ性が弱まる反応を示すことである。

海洋の酸性化の概念を図 2-6 に示す。まず大気中に放出された大量の CO2 ガス濃度上昇に伴い海水へ溶解する CO2 ガスが增加すると水と次々に反応して水素イオン H+ が生成される(図 2-6 1st)。次に、発生した水素イオン H+ が海水中の炭酸イオン CO3²⁻ と反応する(図 2-6 2nd)と炭酸イオン CO3²⁻ 濃度が低下し海水中の CO2 ガス・炭酸水素イオン HCO3⁻・炭酸イオン CO3²⁻ の平衡バランス [CO2: HCO3⁻: CO3²⁻ = 1% : 91% : 8%] が崩れ炭酸イオン CO3²⁻ 供給のため炭酸カルシウム CaCO3 が溶解する(図 2-6 3rd) ものである。

海水中における炭酸イオン CO3²⁻ 供給源となる炭酸カルシウム CaCO3 は、海洋生物がつくる「アラゴナイト(あられ石)」と「カルサイト(方解石)」の 2 種類の結晶がある。アラゴナイトを殻や骨格としてつくるウキビシガイなどのプランクトン

やサンゴは図 2-7 に示されるように、より早く酸性化の危機にさらされる。さらに、炭酸カルシウムの海水に対する飽和濃度は海水温度が低い程また、圧力が高い(水深が深い)程高くなる故、CO₂ ガスの大量放出による地球温暖化や農作物など人類の生存基盤のみならず炭素リザーバーである海洋やその中における生態系という広範囲に至って影響を及ぼすと考えられている。

本研究では、CO₂ ガスの大量放出が引き起こす海洋の酸性化によって炭酸カルシウム成分を主体とするプランクトンやサンゴと引き換えに CO₂ ガス固定化法によって形成されたエコブロック体の海洋投入・溶解によって海洋生態系の崩壊を阻止し本来の海洋環境へ再生を図るものである。

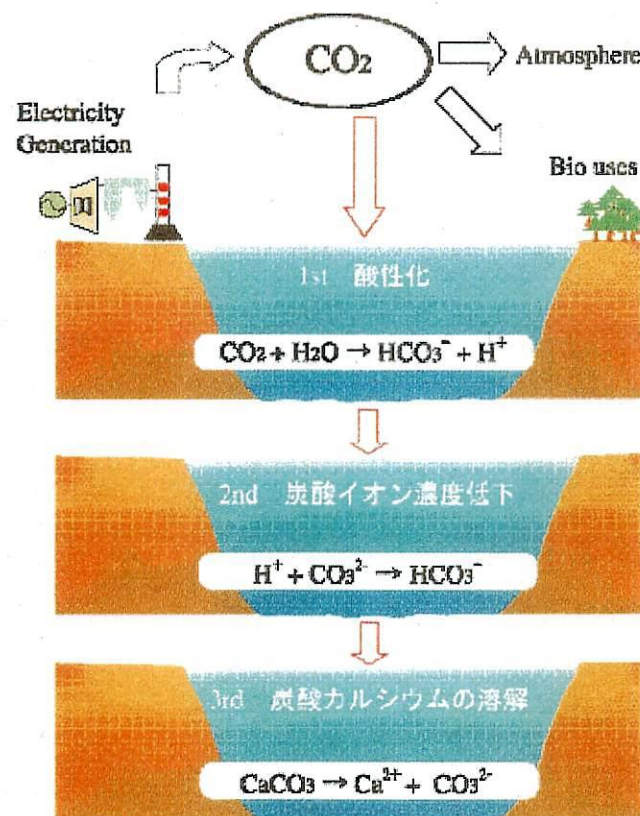


図 2-6 海洋酸性化のメカニズム

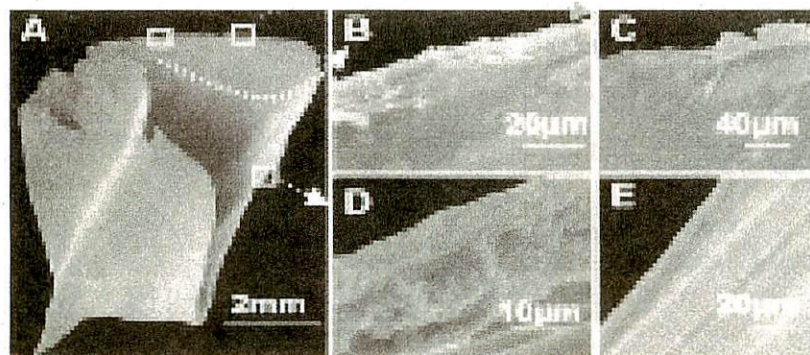
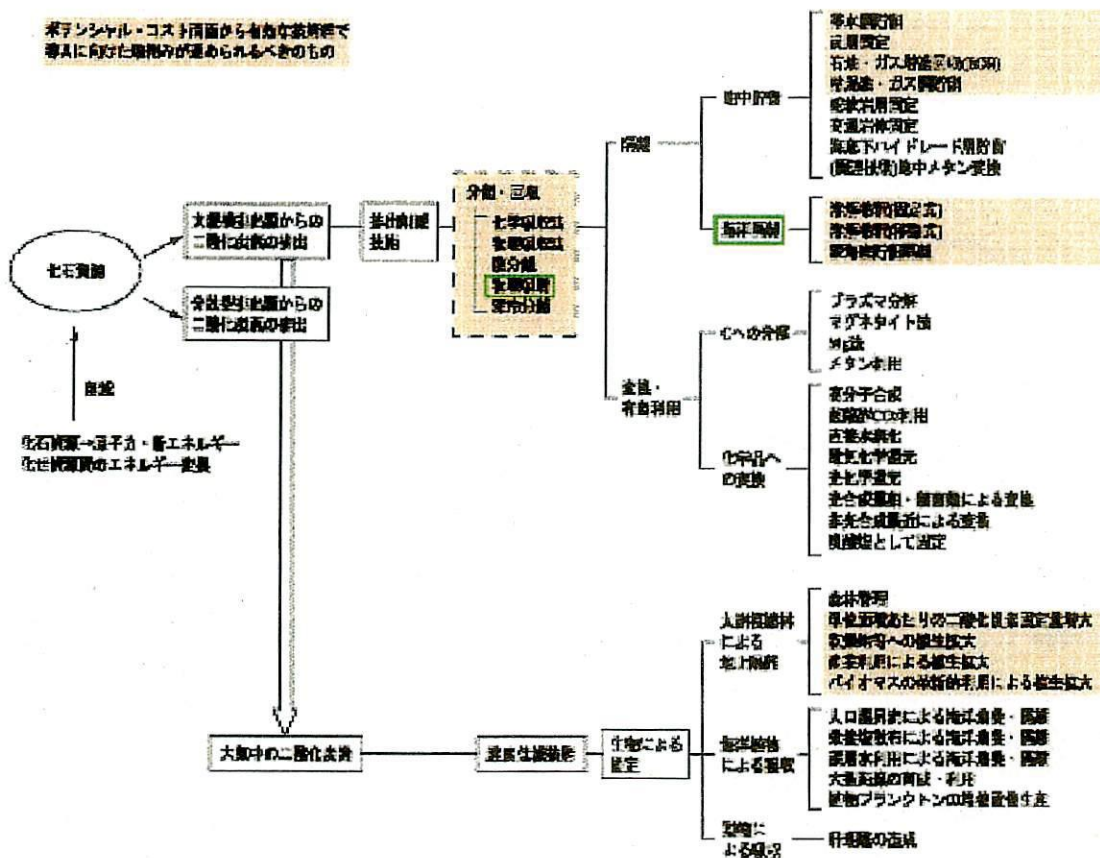


図 2-7 ウキビシガイの溶解

- (A) 外殻全体(B-Dは拡大図) (B) 表面結晶がささくれた状態
- (C) めくれあがった状態 (D) 溶解が進んだ状態
- (E) 酸性化しない通常的环境下の結晶状態

以上本章では大規模排出源においてミスト化ゼオライト粒子によるCO₂ガス回収、エコブロック体形成によるCO₂固定化システム及び海洋酸性化の概要、およびそのプロセスの詳細について述べた。現在処理法が問題となっている産業廃棄物の石炭灰を原料とするゼオライト粒子のミスト化を利用したガス回収法と、同じく脱硫装置から発生する二水石膏等を凝固剤として利用したエコブロック体の形成によるCO₂固定化法、ならびに炭素リザーバーである海洋へ固定する方式を採用した本システムは、RITEのCO₂固定化・有効利用分野の技術マップにおいてCO₂排出-物理吸収・吸着による回収-海洋隔離として位置付けられる(図2-8)と共に低コスト、低環境負荷、かつ効率的なCO₂回収-固定化と海洋酸性化を阻止及び海洋再生が期待できる。



引用：二酸化炭素回収・有効利用 技術開発マップ 2006, 財団法人 地球環境共生技術開発機構(ITEP)

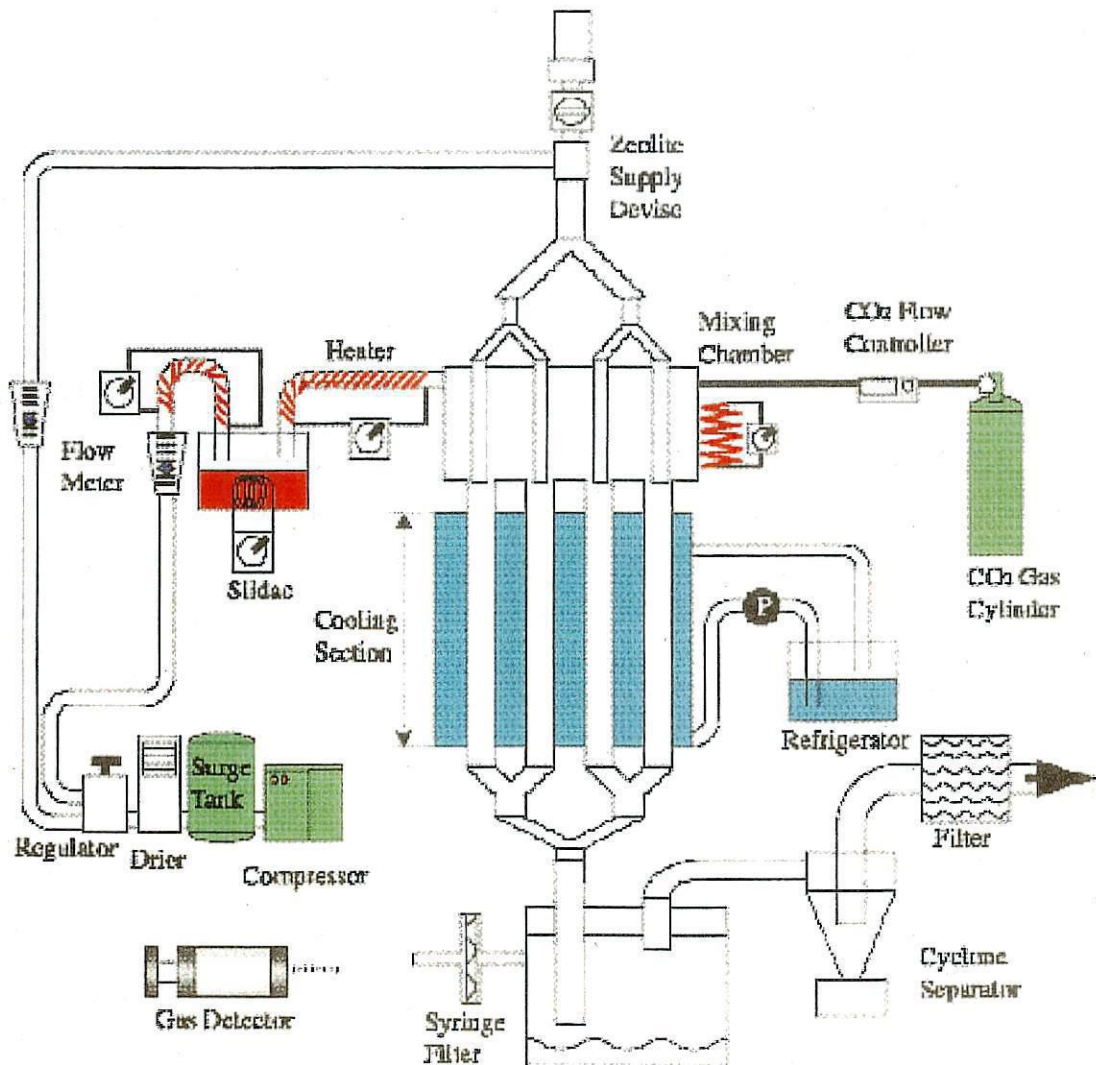
図 2-8 CO₂ 固定化有効利用技術マップ

3. 実験装置および方法

3-1 エコブロック体形成のためのゼオライト粒子によるCO₂回収実験

3-1-1 実験装置の概要

本研究では、排ガスからのゼオライト微粒子によるCO₂ガス吸収・回収のための実験装置を製作し、CO₂ガス回収実験を行った。実験装置の概略図を図3-1、3-2に、実験装置全景を写真3-1に示す。装置構成は高温、高蒸気濃度である混合ガスを冷却し、凝縮、ミスト化させCO₂ガス吸収を行う実験主要部、所定の流速、温度、蒸気濃度、CO₂濃度である混合ガスを実験装置に供給する空気供給系、ゼオライト粒子を実験主要部へと供給するゼオライト供給系、低温の熱交換流体（ブライン）を供給する冷却系、清浄な空気を室外へ排出する空気排出系、及び各測定計に大別される。

図3-1 CO₂ガス回収実験装置概要

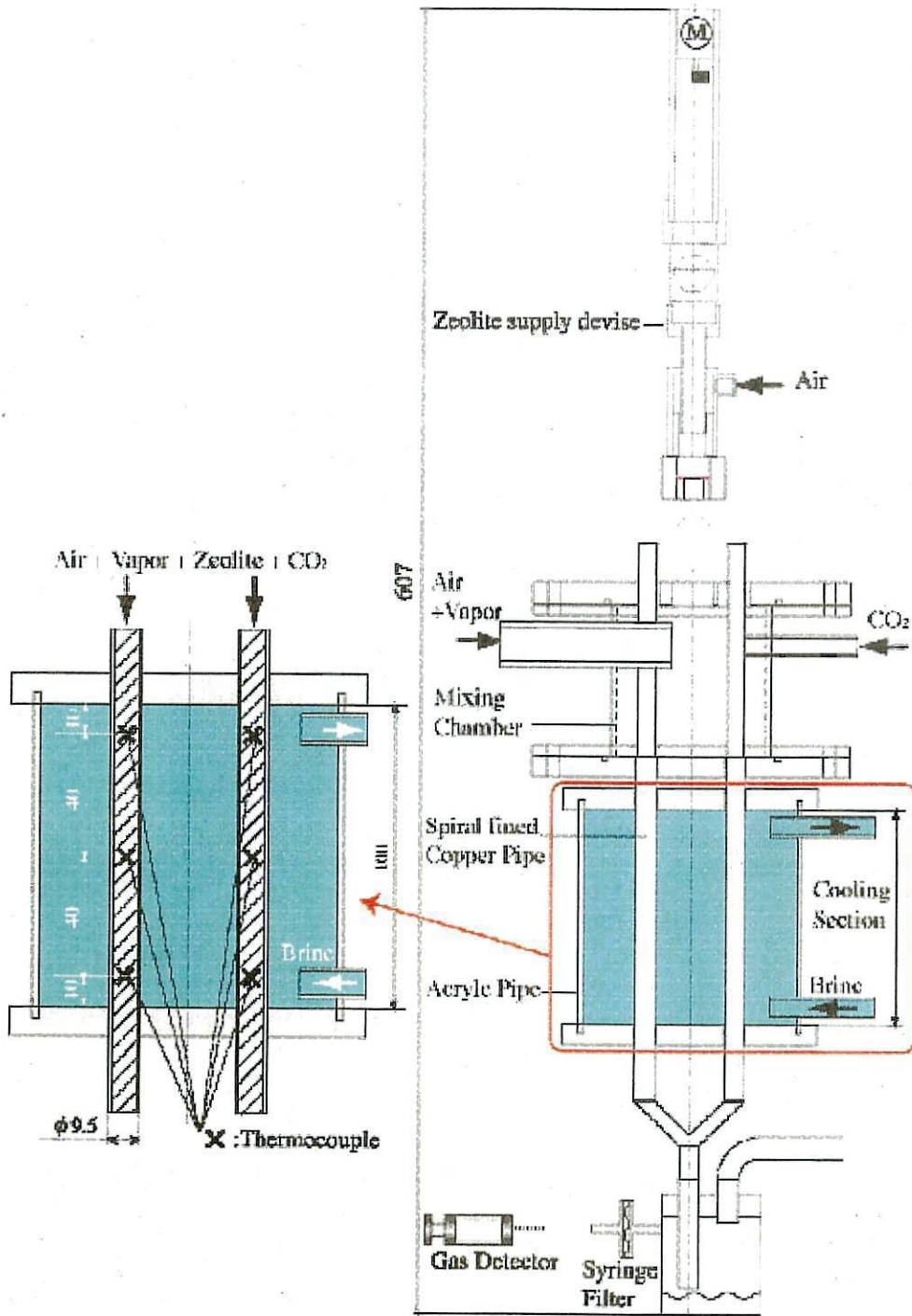


図 3-2 CO₂ ガス回収実験主要部

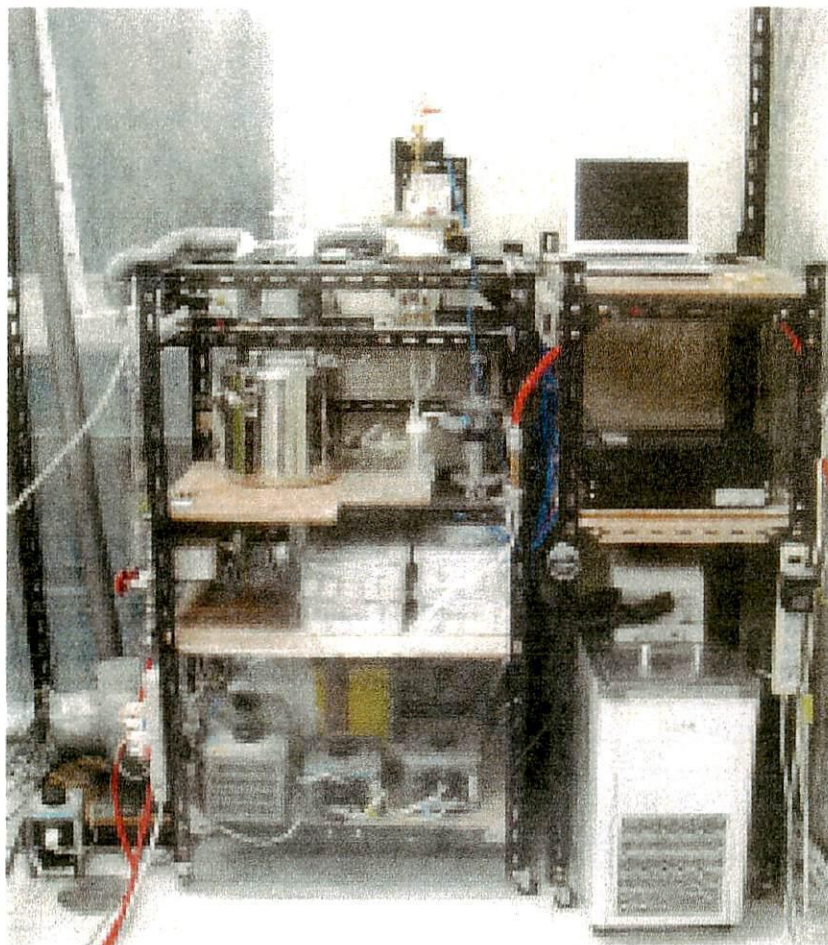


写真 3-1 実験装置全景

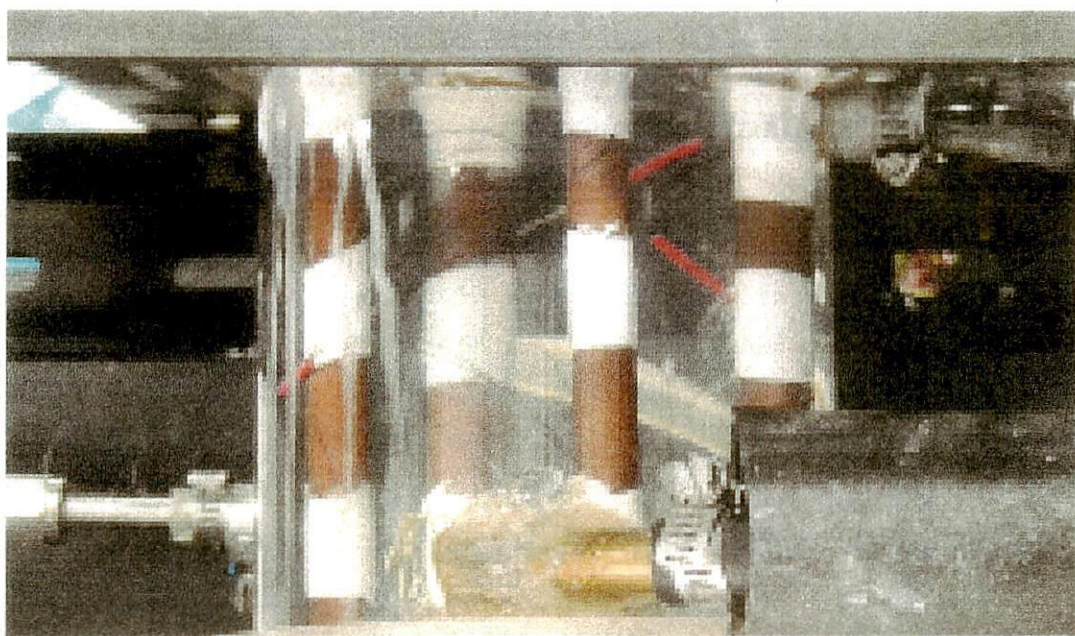


写真 3-2 冷却部

3-1-2 実験方法

実験には模擬排ガスとしてCO₂ガス，空気，水蒸気の混合ガスを用いた．また供給したゼオライトは疎水性ゼオライトHSZ-840HOA（東ソー製）を用い（表3-1），冷却壁面温度，気流速度，入口温度，ゼオライト数密度一定のもと入口ガス濃度 ρ_{gin} ，及び入口蒸気濃度 ρ_{vin} を表3-2に示す実験条件内で種々変化させ，定常状態の下，ガス吸収量の測定を行った．

表3-1 ゼオライトの化学組成及び物理性質

		ZSM-5型	HSZ-840HOA
化学組成	SiO ₂ [wt%]	97.7	95.83
	Al ₂ O ₃ [wt%]	2.31	4.17
	NaO ₂ [wt%]	≤0.01	≤0.01
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ [mol ratio]	72.0	39.0
物理性質	平均粒子径 [μ m]	0.7	10~13
	密度 [g/ml]	1.9~2.1	1.2
	かさ密度 [g/ml]	0.1~0.7	0.6
	水溶性		不溶
	吸湿性		別図参照
	外観		白色，粉末
	引火点		不燃性
pH	-	4.35	4.49

表3-2 実験条件

	パラメータ	範囲
入口混合気	U _{in} [m/s]	0.36
	T _{in} [°C]	70
	ρ_{vin} [kg/m ³]	0.147
	ρ_{gin} [kg/m ³]	0.0026~0.011
管壁	T _w [°C]	3.0
供給ゼオライト	d _z [μ m]	10~13
	ρ_{zin} [particles/m ³]	1.16×10 ¹²

具体的には，気流速度，入口温度，入口蒸気濃度，入口ガス濃度について，流量計，流量調節バルブ，空気系に取り付けられたヒーター，加湿器，CO₂流量コントローラーの調節により入口温度とほぼ同一になるようにし，冷却壁温がほぼ3°Cで一定になるようにブラインの温度を調節した．以上の状態を各種測定器で監視し，定常状態を確認した後，シリカゲルが入った密閉容器で保管されていたゼオライトを微粒子供給装置に入れ，ゼオライトの供給を行いガス吸収実験を行った．またガス排出のためのブロアを稼働させ，清浄ガスを外気に排出した．

測定は，出口排出ガス濃度についての測定を行った．

3-2 CO₂ 固化実験

3-2-1 実験装置と方法

本節では、CO₂ 固化において本研究で検討する以下の 3 点、(1)エコブロック体形成に要する生石灰、二水石膏および水分の添加割合、(2)水和反応遅緩効果、(3)水和反応過程における CO₂ 固定性能について実験装置および方法について述べる。

(1)エコブロック体形成に要する生石灰、二水石膏及び水分の添加割合

図 3-3 に実験装置の概要を写真 3-3 に装置全景をそれぞれ示す。実験条件 $T_{in}=70^{\circ}\text{C}$, $U_{in}=0.36\text{m/s}$, $L_c=0.1\text{m}\times 4$ 本, $\rho_{vin}=0.147\text{kg/m}^3$, $\rho_{gin}=0.011\text{kg/m}^3$, $M_{zin}=8.45\times 10^{-6}\text{kg/s}$ のもとでのガス吸収実験より回収されたゼオライト及び凝縮液を使用し、種々の材料添加割合のもと、1 分間よく混練した後、 $\phi 32\text{mm}\times$ 高さ 32mm のアルミ型枠へ流し込みエコブロック体を形成する。形成後のブロック体の養生は除湿を目的としてコンプレッサー、サージタンク、ドライヤー、減圧弁を経た乾燥空気を養生容器内に通過させた。また、容器内における乾燥空気むらをなくすために直流電流ファンによる送風循環を行った。凝固剤（生石灰+二水石膏）の質量は、回収された凝縮液添加割合が 60 [wt%]になるように生石灰と二水石膏の混合割合を変化させた。二水石膏及びゼオライトの添加割合は凝固剤に対する質量割合で、それぞれ 0~100 wt% の中で変化させた。なお、7 日間、14 日間、30 日間と養生させた後のエコブロック体の内部様相観察のために日立製“Scannig Electron Microscope S-2400”を使用した。

(2) 水和反応遅緩効果

図 3-4 に実験装置の概略図を示す。 $\phi 32\text{mm}\times$ 高さ 32mm に型どったアルミ皿に種々の添加割合で生石灰、二水石膏、ゼオライトそして CO₂ 回収実験で回収された凝縮液をよく混合した後エコブロック体中央に熱電対 ($\phi 0.2\text{mm}$, T 型熱電対) を挿入し反応物温度の経時変化を測定する。

(3) 水和反応過程における CO₂ 固定性能

本研究における CO₂ 固化法では生石灰の水和反応発熱過程を利用してゼオライトを硬化させるため、その発熱の過程でゼオライトに吸着された CO₂ が大気中に放出される恐れがある。そのため以下のような実験を行った。図 3-5 に示すようにある CO₂ ガス濃度に設定した気体採取袋、ガス採取器を挿入するためのポリプロピレンチューブを取付けた密閉容器内において種々の混合割合で、生石灰、二水石膏、ゼオライト、凝縮液を混合させ反応物に熱電対を挿入した直後、気体採取袋から CO₂ ガスを手動によって静かに送り込み定圧密閉容器内に静置した。なおゼオライト及び凝縮液に関しては条件 $T_{in}=70^{\circ}\text{C}$, $U_{in}=0.36\text{m/s}$, $L_c=0.1\text{m}\times 4$ 本, $\rho_{vin}=0.147\text{kg/m}^3$,

$\rho_{\text{gin}}=0.011\text{kg/m}^3$, $M_{\text{zin}}=8.45\times 10^{-6}\text{kg/s}$ のもとでのガス吸収実験より回収されたものを使用した。また、本研究における CO_2 固化法では水和反応後水分を蒸発するため密閉容器内の除湿目的としてシリカゲルを同封した。エコブロック体静置後、 CO_2 ガス濃度を測定する事により、 CO_2 ガスの容器内への放出の有無を確認する。供給したゼオライトは凝縮液中に回収され、落下速度が気流中と比較し大きく減少するため、凝縮液が完全に透明になるまで凝縮液を回収した。また養生容器を用いてこの反応における物質の質量経時変化を電子天秤を用いて測定する。

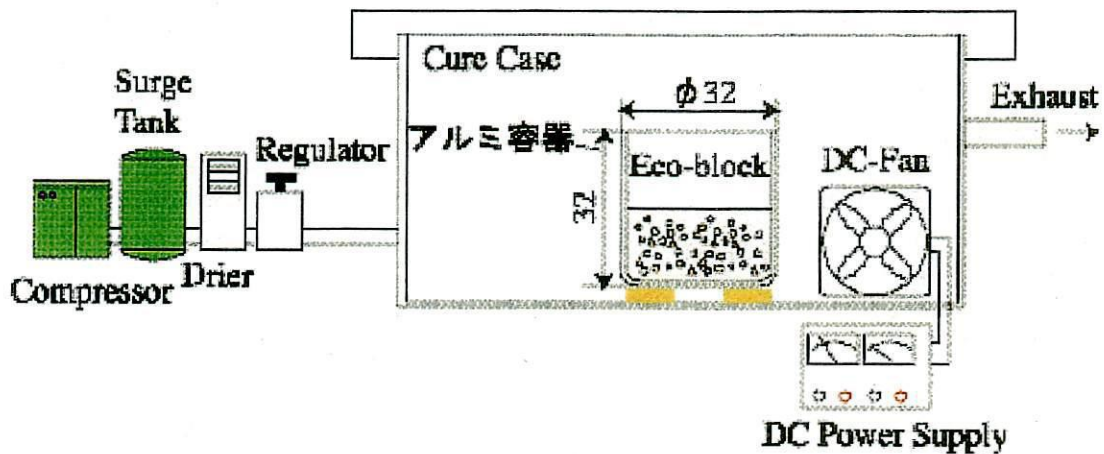


図 3-3 エコブロック形成養生

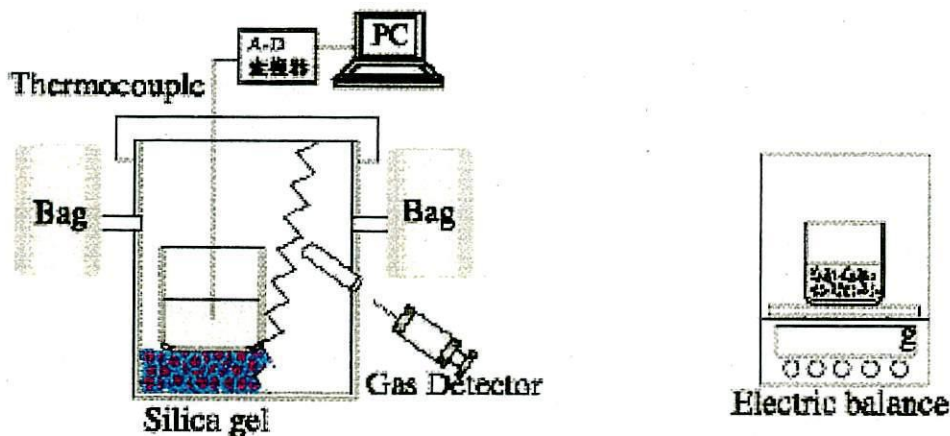


図 3-4 水和反応過程における CO_2 固定性能実験

3-3 エコブロック体の水中における CO₂ ガス固定性能実験

3-3-1 実験方法

本節では、本研究で検討する水中における CO₂ 固定性能について実験装置および方法について述べる。

(1) エコブロック体の海水中での CO₂ ガス固定性能実験方法

実験装置概略図を図 3-5 に示す。実験条件 $T_{in}=70^{\circ}\text{C}$, $U_{in}=0.36\text{m/s}$, $L_c=0.1\text{m}\times 4$ 本, $\rho_{vin}=0.147\text{kg/m}^3$, $\rho_{gin}=0.011\text{kg/m}^3$, $M_{zin}=8.45\times 10^{-6}\text{kg/s}$ のもとの CO₂ ガス吸収実験を行い (ガス吸収速度 $M_g=23.7\times 10^{-9}\text{kg/s}$), その回収されたゼオライトと凝縮液を種々の割合で各材料を混合し回収ゼオライトをブロック化する。海水中での固定性能実験には、乾燥空気を送り続けた密閉容器内で反応後 7 日, 14 日, 30 日間と養生させた後, エコブロック体を $5\times 5\times 5\text{mm}$ に切出すと共に切出したエコブロック体の断面様相を SEM によって観察し, 水温 5, 17, 35 °C の一定温度に維持された海水 40 ml が入った試験管中に浸水させる。ブロック体を浸水した時間を 0 min とし, 30 min 毎に 240 min まで pH 及び水中 CO₂ 濃度の経時変化を測定し, 海水の CO₂ 濃度変化から水中への CO₂ ガスの溶出の有無を確認する。海水温度 5 °C はスターラ-(株式会社サイニクス製 “クールスターラ ECS-201”) 及び冷蔵庫に保管し, 17 °C は室温を冷暖房空調設備によって制御し, 35 °C は水槽からの蒸発を低減するためにプロピレン製ボールを水面に浮かべた恒温水槽 (アズワン (株) 製 “エコノミー恒温水槽 ED-1 型”) 及び恒温水槽に付属ポンプによって循環させそれぞれ一定維持した。240 min 経過後は, 1, 3, 5, 7, 14, 21, 28 day と長期的に pH 及び水中 CO₂ 濃度を測定する。測定時以外は, 全ての試験管にシリコン製 “M キャップ” を装着し海水と大気間における CO₂ ガス移動を遮断した。なお, 本実験において用いる海水について, 港や海岸から採取できる表層海水は河川や雨水, 水温などの影響によって海水中に含まれる塩類など海水成分が不明であるため, 海水は水深 333 m から深層水を汲み上げている滑川海洋深層水分水施設「アクアポケット」(富山県滑川市坪川新 31 番地) より全塩濃度 3%程度である「原水」を使用した。成分分析を表 3-3 に示す。

表 3-3 滑川海洋深層水分水施設 アクアポケット 成分分析

品名	単位	塩飽水(RC)	高濃縮水(RC)	炭塩水(RC)	海水(BD)	ミネラル炭塩水(BD)	原水	水塩濃水質基準値
ナトリウム	[mg/l]	12800	92700	45	17500	690	10790	200[mg/l]以下
カリウム	[mg/l]	300	1300	2.3	700	18	379	
カルシウム	[mg/l]	400	1700	1.1	390	290	429	
マグネシウム	[mg/l]	910	4000	2.3	1080	1880	1250	
塩素	[mg/l]	22400	98700	70	28100	4100	16990	200[mg/l]以下
硫酸	[mg/l]	170	1300	0.3	3700	940	2540	
硝酸	[mg/l]	4700	21000	12	5800	5100	6440	300[mg/l]以下
一般細菌	[集落数/ml]	0	0	0	0	0	0	100[個/ml]以下
大腸菌		検出されないこと						検出されないこと
pH		7.0	7.1	5.5	7.1	7.7	7.4	5.8以上8.5以下
採査年月		H16.11	H16.12	H17.12	H16.12	H16.12	H16.12	

3-3-2 各種測定法及びデータ整理法

(1) 海水の pH 変化および CO₂ 濃度の経時変化測定

pH 測定は pH メータ（堀場製作所製 “D-53”（写真 3-3））により，また水中 CO₂ 濃度の計測は全有機炭素系（島津製作所製 “TOC-5000A”（写真 3-4））により測定した。また，pH 及び水中 CO₂ 濃度の計測終了毎にエコブロック体の様子をデジタルカメラ（MINOLTA 社製 “DIMAGE Xt”）によって撮影した。

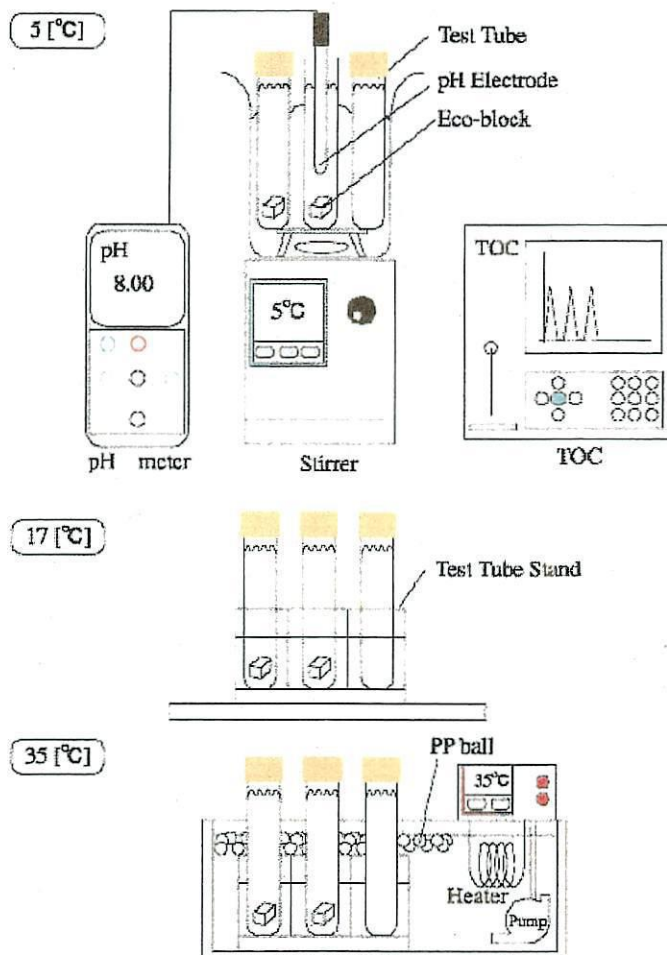


図 3-5 エコブロック体の各温度における海水中での CO₂ ガス固定性能実験

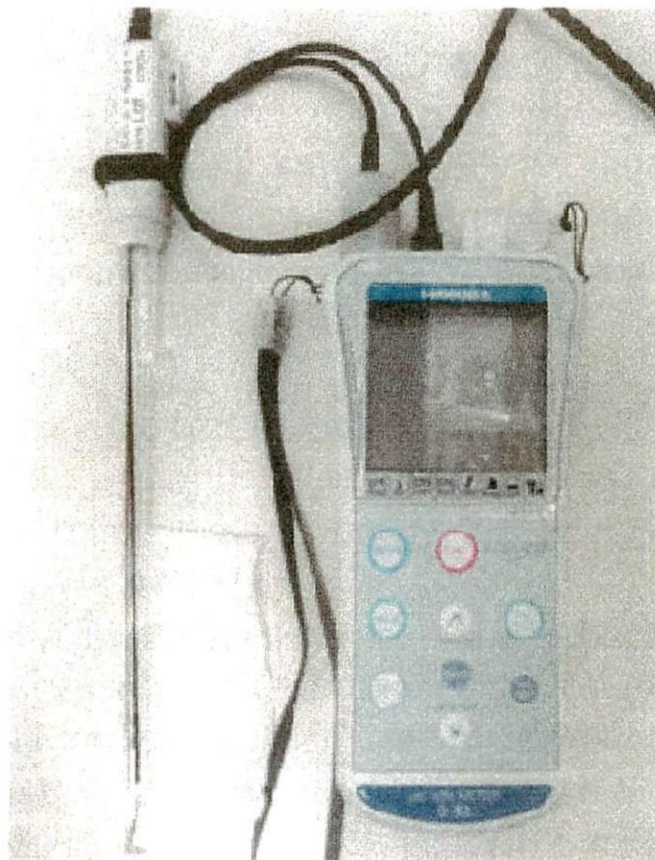


写真 3-3 pH メーター



写真 3-4 全有機炭素計

4. 結果および考察

実験により得られたデータをもとに考察を行い、本システムの有効性について検討する。また本章も前章と同様に CO₂ ガス回収実験、CO₂ ガス固化実験さらにエコブロック体の水中における CO₂ ガス固定性能実験の結果及び考察をそれぞれ3つの節に分けて述べる。

4-1 ゼオライト粒子による CO₂ 回収実験

4-1-1 基礎データ

疎水性ゼオライトを CO₂ ガス回収に用いる本研究では、ゼオライトの化学組成及び物理性質の影響について検討を行った。

顕微鏡によるゼオライト観察を図 4-1 に示す。今回ガス回収実験に供給した疎水性ゼオライト HSZ-840H0A 単体平均粒子径の拡大のみならず粒子同士の凝集が確認された。さらに、図 4-2 の SEM 写真からは、ZSM-5 では粒子形状が球状であるのに対し HSZ-840H0A では粒子形状が多角体であることも確認された。

測定中の室温及び室内湿度を表 4-1 に、大気中における疎水性ゼオライトの吸湿性能の質量経時変化を図 4-3 に示す。水分除去した加熱済ゼオライト及び非加熱ゼオライト共に疎水性効果によって 6 日間での大気中における水蒸気の影響はほぼ受けないことが示された。

本研究のゼオライト供給は自作の振動フィーダーを用いて行った。そこで、フィーダーの供給性能評価を行った。ゼオライト供給速度は振動フィーダー下端のバルブ開度一定においてフィーダー出口より落下するゼオライトを採取すると共にその採取時間を計測し、ゼオライト供給速度を測定した。

実験結果を図 4-4 に示す。一定バルブ開度における供給速度は最大で 11.4 [%] の範囲をもってフィードされていることが分かる。本研究では、 $M_z = 33.8 \times 10^{-6}$ [kg/s] をゼオライト供給速度 M_z として CO₂ ガス回収実験を行った。

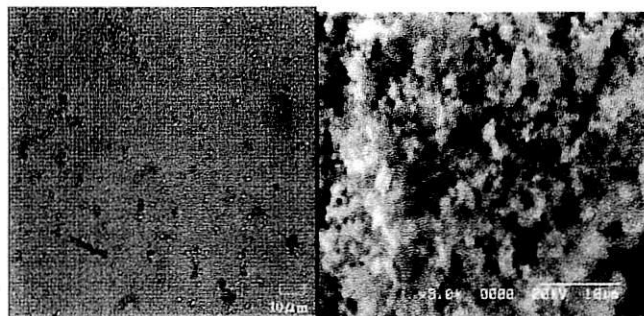


図 4-1(a) 顕微鏡と SEM によるゼオライト粒子観察 (ZSM-5 型)

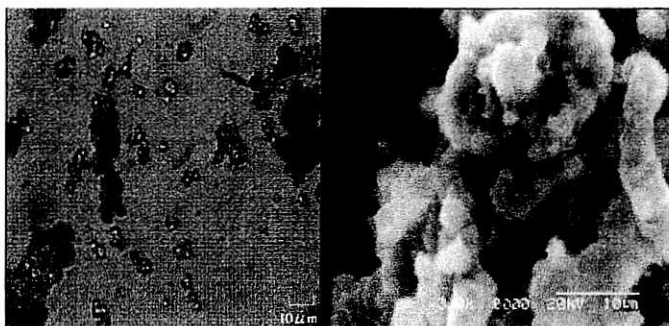
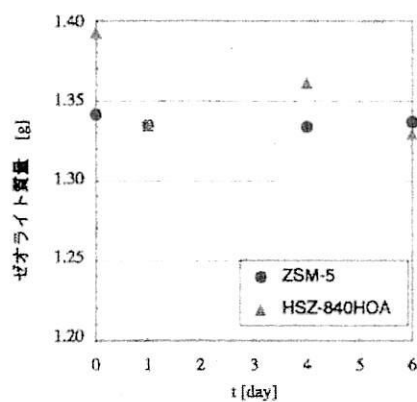
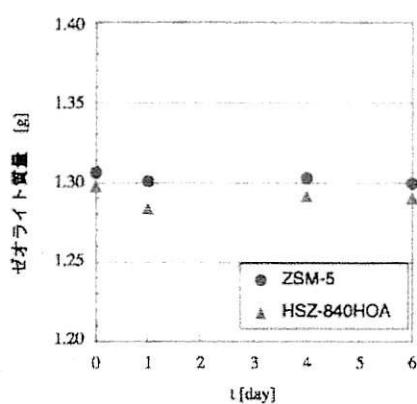


図 4-1(b) 顕微鏡とSEMによるゼオライト粒子観察 (HSZ-840HOA)

day	0	1	4	6
室温 [°C]	25.1	21.5	20.6	20.3
湿度 [%]	67.8	74.3	65.5	68.6



(a) ゼオライト粒子の吸湿経時変化 (加熱による水分除去無)

図 4-3(b) ゼオライト粒子の吸湿経時変化 (加熱による水分除去済)

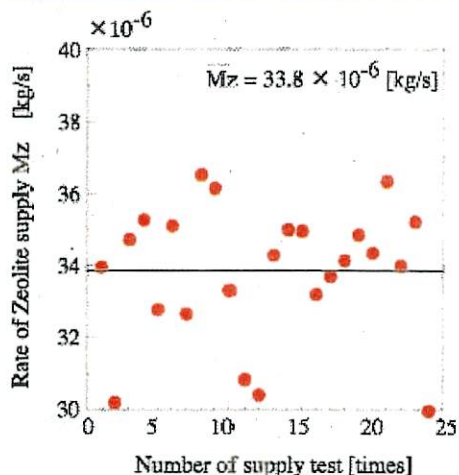


図 4-4 振動フィーダーにおける供給速度及び供給精度

4-1-2 CO₂ ガス回収速度及び回収率に対する各パラメータの影響

ここではゼオライト粒子および凝縮液膜へのCO₂ガス回収について、入口蒸気濃度を変化させ供給するCO₂ガス濃度に対する影響、さらに前報とのCO₂ガス回収について比較検討を行う。

入口ガス濃度とガス回収速度の関係について、入口蒸気濃度をパラメータとして図4-5に示す。ガス回収速度は入口ガス濃度の増加に伴い比例的に増加する傾向を示す。これはガス濃度の増加によりガス-ゼオライト粒子間、またガス-液膜間での濃度勾配の増加により物質移動速度が増加するためと考えられる。

また、入口蒸気濃度の増加とは逆にガス回収速度は減少していることがわかる。これは、蒸気濃度の増加に伴う液膜厚さの増加による液膜に捕集されるゼオライトの増加、ゼオライトへの水分の吸着などが考えられる。

図4-6に入口ガス濃度とガス回収率の関係について、入口蒸気濃度をパラメータとして示す。図4-5ではガス回収速度は増加していることがわかるが、ガス回収率として整理するとガス濃度の増加に伴いガス回収率は逆に減少していることがわかる。これは入口ガス濃度に対する回収速度が低いため、入口ガス濃度増加に対してガス回収が追い付かず高いガス濃度のまま排出される事が原因と考えられる。

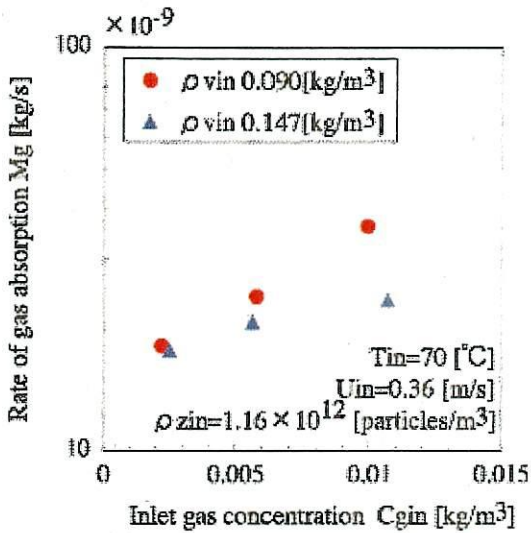


図 4-5 入口ガス濃度とガス回収速度

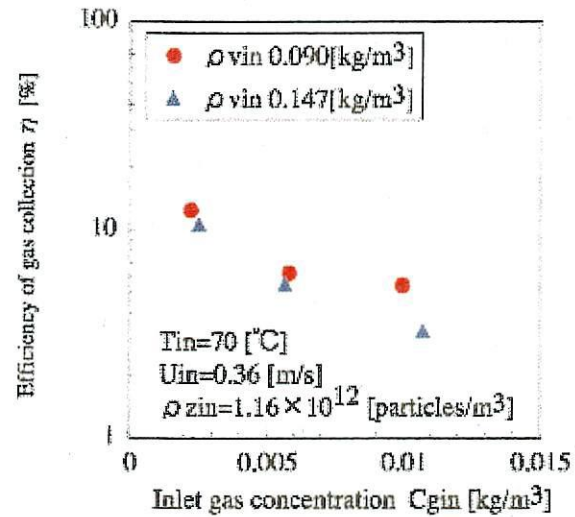


図 4-6 入口ガス濃度とガス回収率

4-1-3 CO₂ ガス回収のゼオライトの影響

ここでは、平成 15 年度（2004 年度）における CO₂ ガス回収装置と本年度製作した装置との CO₂ ガス回収の比較を行う。

(1) ガス回収速度

入口ガス濃度とガス回収速度の関係について、ゼオライト粒子総表面積をパラメータとして図 4-7 に示す。ここで、ゼオライト粒子総表面積 A_{zin} は単位時間試験部へ供給されたゼオライトが担う表面積である。前報と本研究とで異なるゼオライト物性（ゼオライト粒子平均径 d_p 、ゼオライトかさ密度 ρ_z 、ゼオライト粒子数密度 ρ_{zin} ）及び実験条件（入口流速 U_{in} ）を同次元で比較するために導入した。 A_{zin} については次式で定義した。

$$\begin{aligned}
 A_{zin} &= M_p \cdot \pi d_p^2 \\
 &= \frac{6M_z}{\pi d_p^3 \rho_z} \cdot \pi d_p^2 \\
 &= \frac{6M_z}{d_p \rho_z} \quad [m^2/s]
 \end{aligned}
 \tag{4-1}$$

また前報と本研究のガス回収実験を表 4-2 に示す。入口流速条件が本研究にて低いのは、試験部長さ L_c が前報より短いためポアズイユ流れに従い十分に発達させるためである。

ガス回収速度は前報と同様に入口 CO₂ ガス濃度の増加に伴い比例的に増加する傾向を示す。また、本研究では前報よりも低い A_{zin} であるが A_{zin} の増加によるさらなるガス回収速度の増加が期待できる。さらに、ゼオライト粒子を供給していない凝縮液膜法 ($A_{zin} = 0.000 [m^2/s]$) と比較すると、本研究で製作したガス回収装置の試験部長さ L_c は前報よりも短縮されているにもかかわらずガス回収速度が 2

オーダー以上の向上が確認されている。このことから試験部長さのコンパクト化によるガス回収装置によるCO₂ガス回収が可能であることが示唆される。

ゼオライト粒子総表面積とガス回収速度の関係について、入口ガス濃度をパラメータとして図4-8に示す。図中の中塗りシンボル(●, ▲, ■)は本研究, 白塗りシンボル(○, △, □)は前報における結果である。ゼオライト粒子総表面積の増加によるガス回収速度の増加が推測されるが、前報における結果よりゼオライト総表面積 $A_{zin} = 0.005$ [m²/s] 以上においては頭打ちになりほぼ一定値を示している。この理由として、供給されるゼオライト粒子同士が管内部での速度勾配等に伴う沈降速度の相違により、衝突、凝集するため、理想的に単一粒子として分散供給されていないことが大きな理由の一つであると考えられる。

(2) ガス回収率

図4-9に入口ガス濃度とガス回収率の関係についてゼオライト粒子総表面積をパラメータに示す。回収率も前節と同様に、入口ガス濃度に対する回収速度が低いいためガス回収率として整理すると、入口ガス濃度に対してガス回収が追い付かず高いガス濃度のまま排出されるためガス濃度増加に伴い回収率が低下している。

図4-10にゼオライト粒子総表面積とガス回収率の関係を、入口ガス濃度をパラメータとして示す。ゼオライト粒子総表面積の増加によるガス回収率の増加が推測されるが、ゼオライト総表面積 $A_{zin} = 0.005$ [m²/s] 以上においては頭打ちになりほぼ一定値を示している。この理由もガス回収速度と同様の原因が考えられる。

表4-2 前報と本研究のCO₂ガス回収実験条件

パラメータ	前報実験条件	本研究条件	
	入口混合気		
U_{in} [m/s]	2	0.36	
T_{in} [°C]	70	70	
ρ_{vin} [kg/m ³]	0.15	0.090, 0.147	
ρ_{gh} [kg/m ³]	0.005, 0.010, 0.015	0.0026, 0.0056, 0.0011	
試験部長さ	L_c [m]	0.4	0.1 × 4[本]
管壁	T_w [°C]	3.0	3.0
供給ゼオライト	名称	ZSM-5	HSZ-840HOA
	d_p [μm]	0.7	10~13
	ρ_{zin} [particles/m ³]	0 ~ 1.445 × 10 ¹⁵	1.16 × 10 ¹⁵
	M_z [mg/s]	6.3	33.8 / 試験部4本

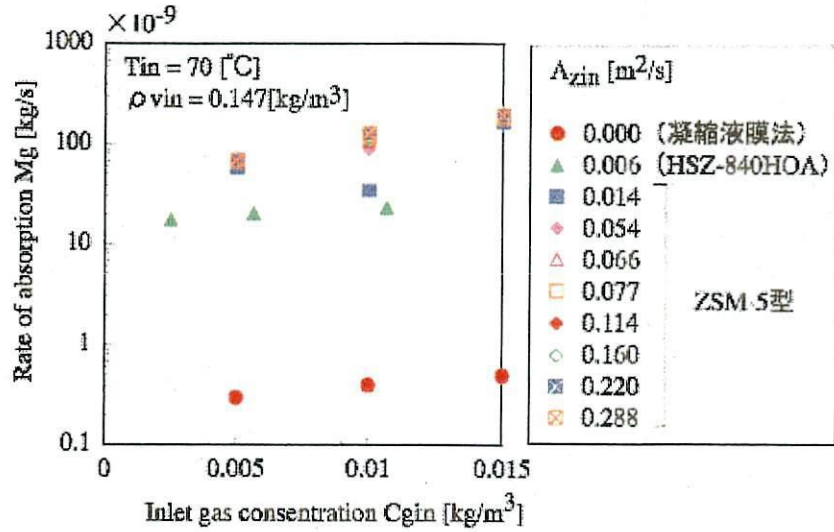


図 4-7 入口ガス濃度とガス回収速度の関係

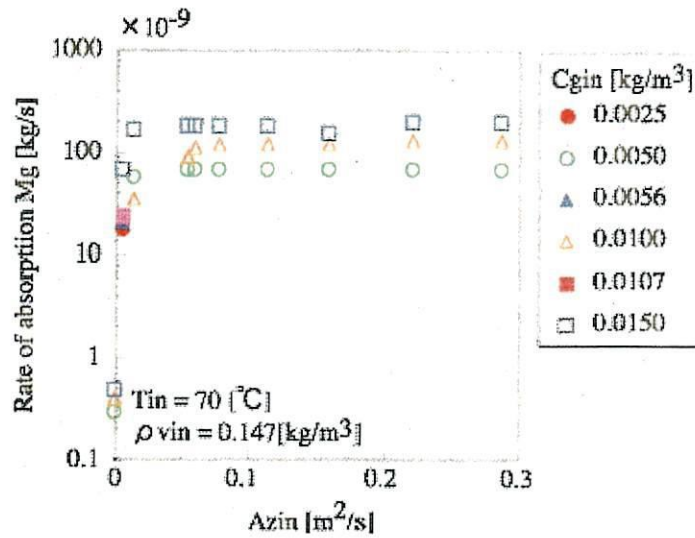


図 4-8 ゼオライト粒子表面積とガス回収速度の関係

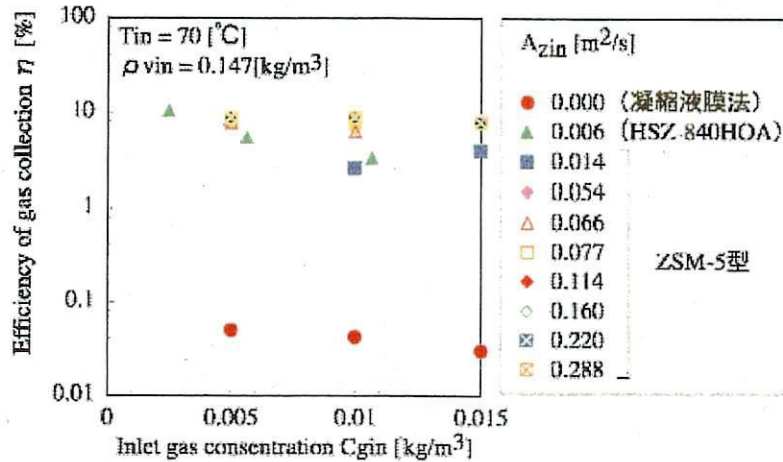


図 4-9 入口ガス濃度とガス回収率の関係

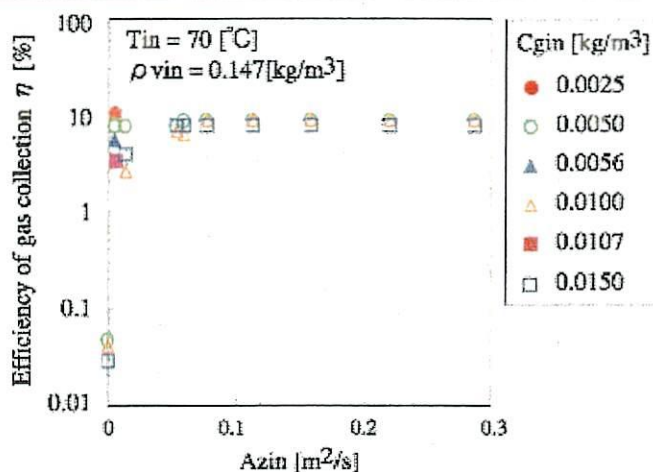


図 4-10 ゼオライト粒子表面積とガス回収率の関係

4-2 エコブロック体形成による CO₂ 固化

4-2-1 ブロック体形成に要する生石灰、二水石膏及び水分の添加割合

ここでは、ガス回収装置より回収された、CO₂ ガスを吸着したゼオライト、および凝縮液をブロック化する際に、凝固剤の必要投入量、および生石灰、二水石膏の混合物である凝固剤の各混合割合について検討する。図 4-11 にゼオライト、生石灰、二水石膏を様々な割合で混合し水和反応をさせた際の、反応後の物質の硬化状況を示す。これは横軸に凝固剤の質量（生石灰と二水石膏の混合物）に対する二水石膏の、縦軸に凝固剤の質量に対するゼオライトの添加割合をそれぞれ示している。それぞれの添加割合での水和反応後 7 日経過した反応物の状況は三つのパターンに分類することができ、固化したものに○、水和反応後の物質は形成すらされず固化しなかった物に×、形成はされるもののブロック体表面の亀裂によって非常に脆く、反応から 7 日経過した形成体を手で持ち上げる等、微弱な力によりその形状が破壊され粉々に粉砕してしまった不完全な固化に△を付してある。凝固剤中の二水石膏添加割合が 0 [wt%] の時には生石灰の水和反応による急激な温度上昇、水分蒸発により、全てのゼオライト添加割合において硬化することはなかった。また凝固剤中に生石灰の水和反応遅緩剤として二水石膏を添加する事により、温度上昇、水分蒸発を抑制し、水和反応後の物質は硬化する。しかし、凝固剤中の二水石膏含有率、および凝固剤に対するゼオライト添加割合が過多となると、水和反応の様子にこそ大きな相違はないが、反応後の物質は形成されてはいるものの、それを手で持ち上げる等の微弱な力を加えると成形体が破壊され、粉々になってしまう。これは生石灰、二水石膏、ゼオライトの中で、水和反応後の物質が自硬性を示す物は生石灰のみであるため、自硬性を生じない物質（ここでは二水石膏、ゼオライト）の過度の混入により、粒子同士の結合力を低下させ、それ故に形成体の脆性を大きくするためであると考えられる。

さらに、ブロック体形成材料である生石灰及び二水石膏の SEM 観察結果をそれ

ぞれ図 4-12 及び図 4-13 に、一定期間養生させた後のエコブロック体の 表層、断面及び下部の SEM による様相観察結果を図 4-14 にそれぞれ示す. SEM 写真より、生石灰及びゼオライトは球形状かつ微粒子であるのに対して二水石膏は粒子が大きい多角形状を成していることが確認された. また、養生時間に関わらず、形成された全てのエコブロック体の内部断面及び下面において空隙が存在することも確認された. この空隙存在の原因は、生石灰の水和反応によって生成された水の消化反応熱及び乾燥空気供給・シリカゲルの設置のもと養生させたことによる蒸発のためと考えられる. さらに、二水石膏に着目すると添加割合の増加に伴って二水石膏粒子の SEM 写真で撮影される頻度の増加も伺える.

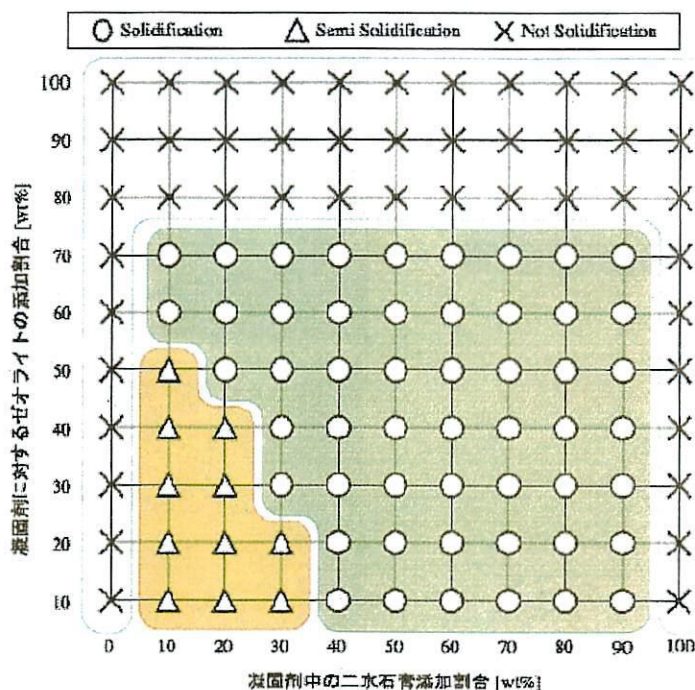


図 4-11 エコブロック体形成条件



写真 4-1 エコブロック体

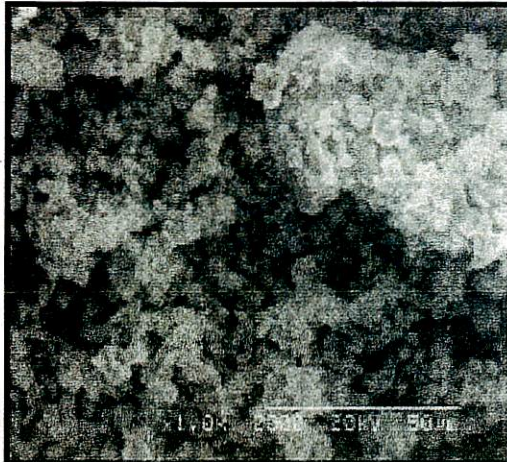


図 4-12 生石灰 SEM 観察

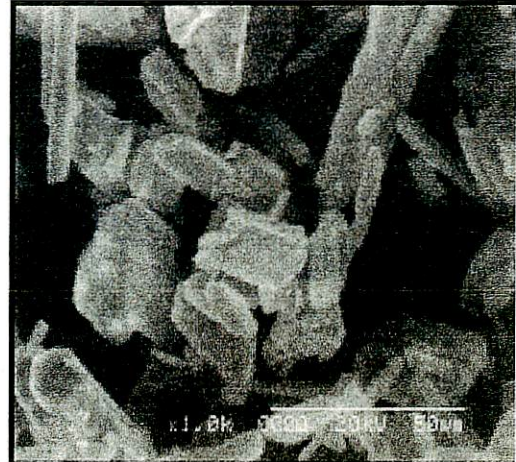


図 4-13 二水石膏 SEM 観察

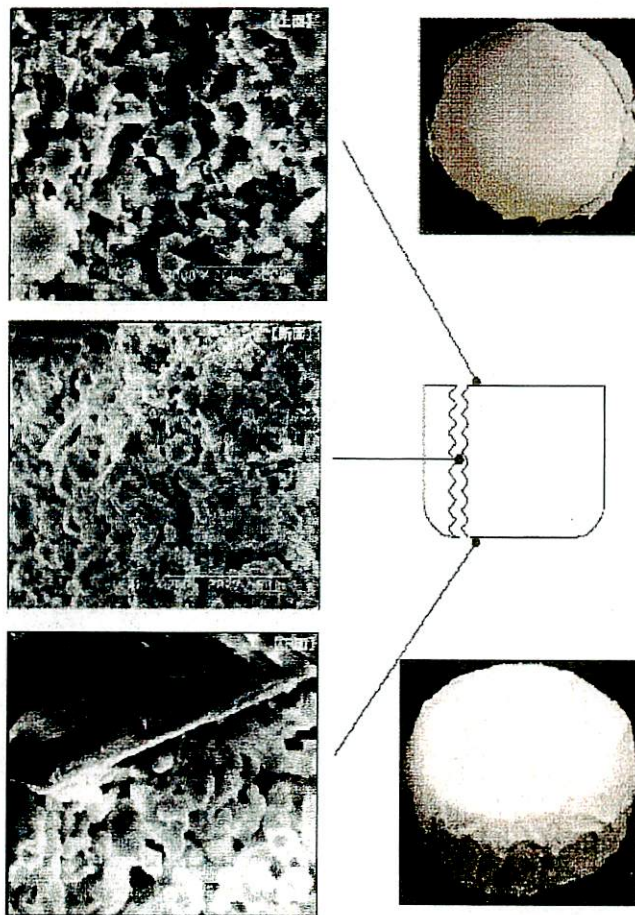


図 4-14(a) 6Z-2C の養生 14 日後の SEM 観察

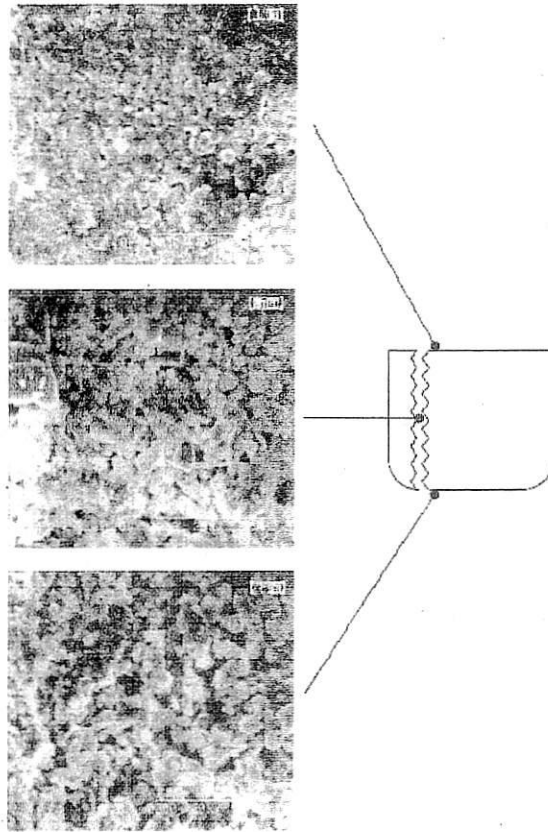


図 4-14(b) 6Z-2C の養生 30 日後の SEM 観察

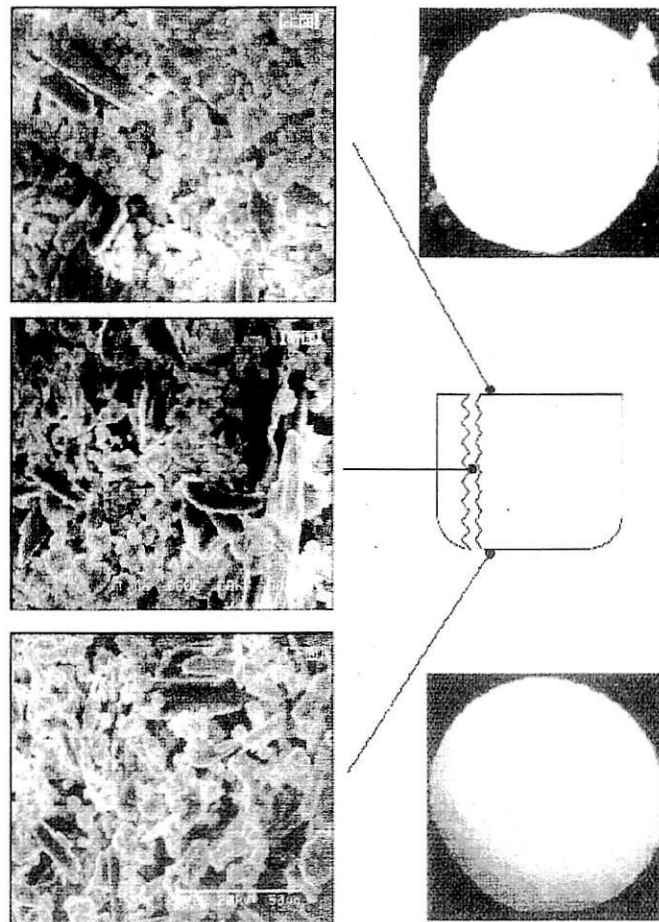


図 4-14(c) 6Z-8C の養生 14 日後の SEM 観察

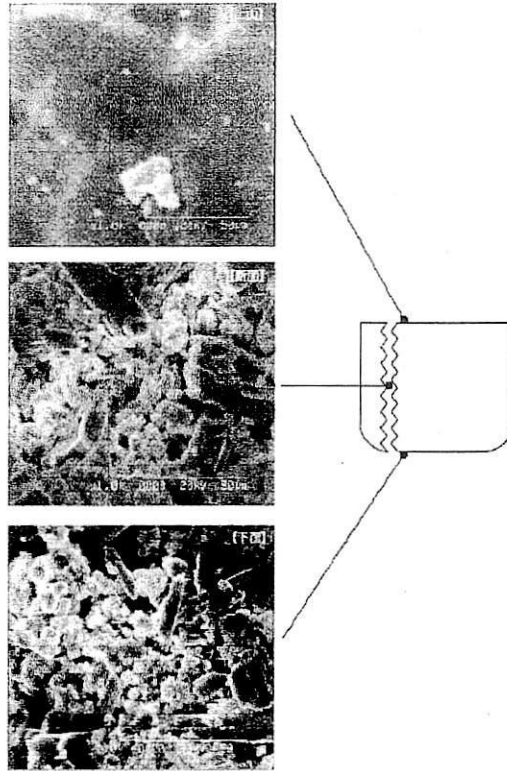


図 4-14(d) 6Z-8C の養生 30 日後の SEM 観察

4-2-2 二水石膏による生石灰の水和反応遅緩効果

ここではエコブロック体形成の基礎データとして、発熱を伴い自硬性を生じる生石灰と、その生石灰の反応を遅らせるための遅緩剤として作用する二水石膏、またブロック体の骨材的な役割をして硬化するゼオライトを異なる添加割合で混合させた時の反応物温度変化と、質量経時変化のデータを示し、それに対する考察を行う。

図 4-11 の形成マップより本研究では 5 種類の生石灰、二水石膏、ゼオライトの異なる添加割合のエコブロック体を形成した。凝固剤に対するゼオライト及び二水石膏の添加割合がそれぞれ 60[wt%] - 20[wt%]のエコブロック体を 6Z-2C, 60[wt%] - 80[wt%]のエコブロック体を 6Z-8C, 10[wt%] - 80[wt%]のエコブロック体を 1Z-8C, 10[wt%] - 50[wt%]のエコブロック体を 1Z-5C, 50[wt%] - 50[wt%]のエコブロック体を 5Z-5C とした。

水和反応物中心温度、質量経時変化及び質量経時変化割合を図 4-15 の(a)-(b)は 6Z-2C, (c)-(d)は 6Z-8C, (e)-(f)は 1Z-8C, (g)-(h)は 1Z-5C, (i)-(j)は 5Z-5C をそれぞれ示す。

全ての添加割合における反応物中心温度は 180 min 後に初期温度に収束していることから、ブロック体形成の第 1 段階反応である生石灰と水の水和反応による水酸化カルシウムへ反応が完了したものと推測される。

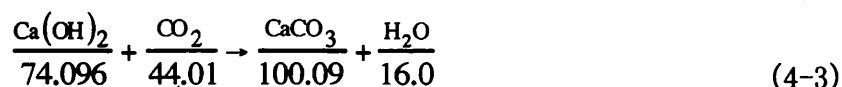
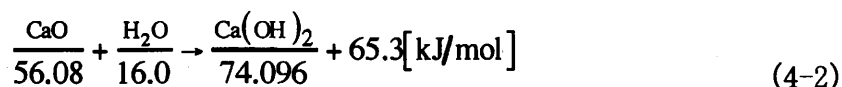
凝固剤に対するゼオライトの同添加割合である、6Z-2C と 6Z-8C (図 4-15(a)と

(c) または 1Z-5C と 1Z-8C (図 4-15(e) と (g)) を比較すると、二水石膏添加割合の増加によって反応におけるピーク温度が制御され、水和反応もゆっくりと進行するため反応後の形成体は硬化する。凝固剤に対する二水石膏の同添加割合である、6Z-8C と 1Z-8C ((図 4-15(c) と (e)) または 1Z-5C と 5Z-5C (図 4-15(g) と (i)) の比較においても、二水石膏添加割合の増加と同様にゼオライト添加割合の増加による反応ピーク温度制御及び、水和反応の進行速度低下をもたらした反応後の形成体を硬化させる。つまり、二水石膏のみならず、ゼオライトも水和反応遅緩剤として作用していることがわかる。

4-2-3 エコブロック体形成における質量経時変化

図 4-15 から質量経時変化及び質量経時変化割合より本研究において形成されたエコブロック体スケール ($\phi 32 \text{ mm} \times 32 \text{ mm}$) では生石灰、二水石膏、ゼオライト及び水を混練後、7 日から 14 日養生にてその質量経時変化がないことからブロック体形成の第 2 段階反応である水酸化カルシウムと CO_2 ガスの反応によって炭酸カルシウムへと反応したと同時に水分蒸発が完了したものと推測される。

この質量経時変化の結果からブロック体形成までの水和反応完了時間を検討する。二水石膏及びゼオライトが生石灰または水酸化カルシウムと化学反応を起こさないとすると生石灰は水と、水酸化カルシウムは CO_2 と反応することとなり生石灰 1mol の分子量に対する炭酸カルシウム 1mol の分子量比は次式となる。



$$\frac{\text{CaCO}_3}{100.09} - \frac{\text{CaO}}{56.08} = 1.78 \quad (4-4)$$

また、この水和反応の質量変化の概念を図 4-16 に示す。種々の割合で添加された生石灰、二水石膏、ゼオライト及び水によって形成されたエコブロック体質量の計算値と各種の材料混練直後から 14 日養生後の実験値との比較を表 4-3 に示す。二水石膏が凝固剤の 80 wt% を占める 6Z-8C 及び 1Z-8C は計算値とほぼ同質量となっている事から炭酸化によって生成される水分が養生 14 日経過するまでに、除かれたものと考えられる。これは炭酸カルシウム生成反応に直接関与しない二水石膏の粒子形状寸法がゼオライトや生石灰に比べて大きいためエコブロック体内部の空隙形成が容易となり水分除去を促進するものと考えられる。

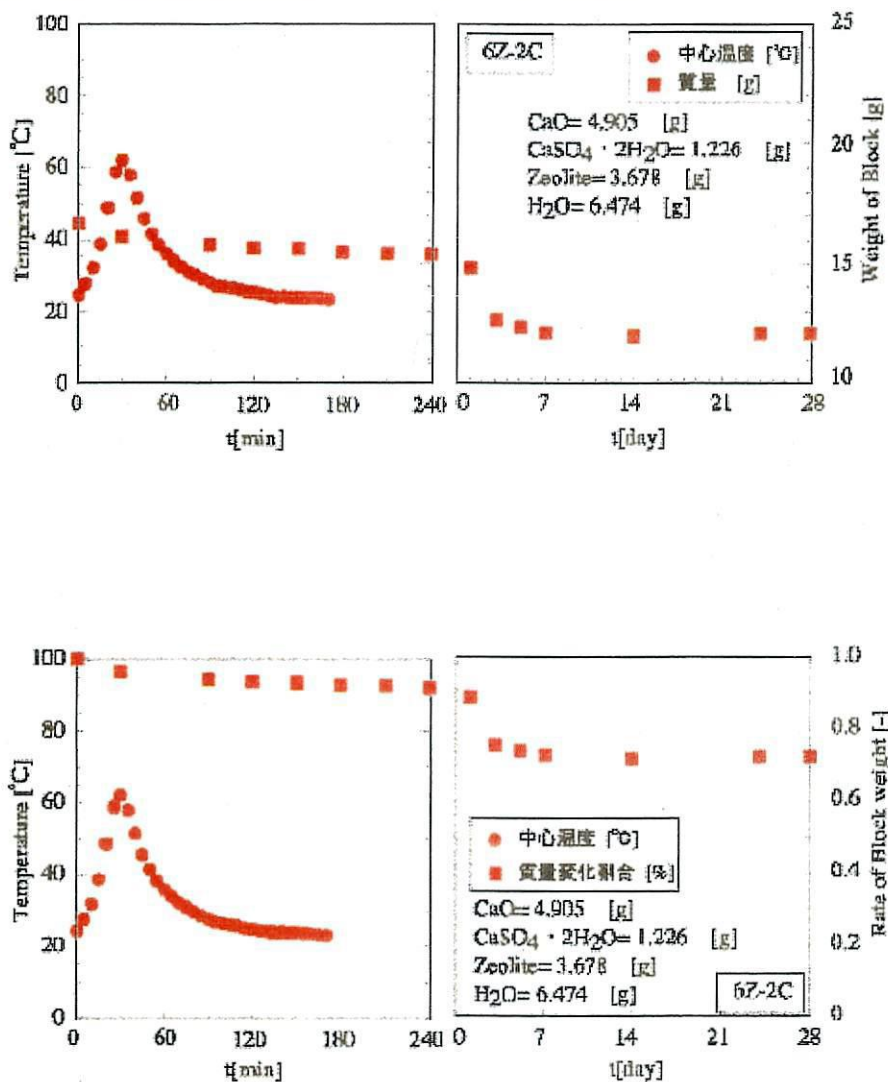


図 4-15(a) (b) 6Z-2C 水和反応物中心温度及び質量経時変化割合

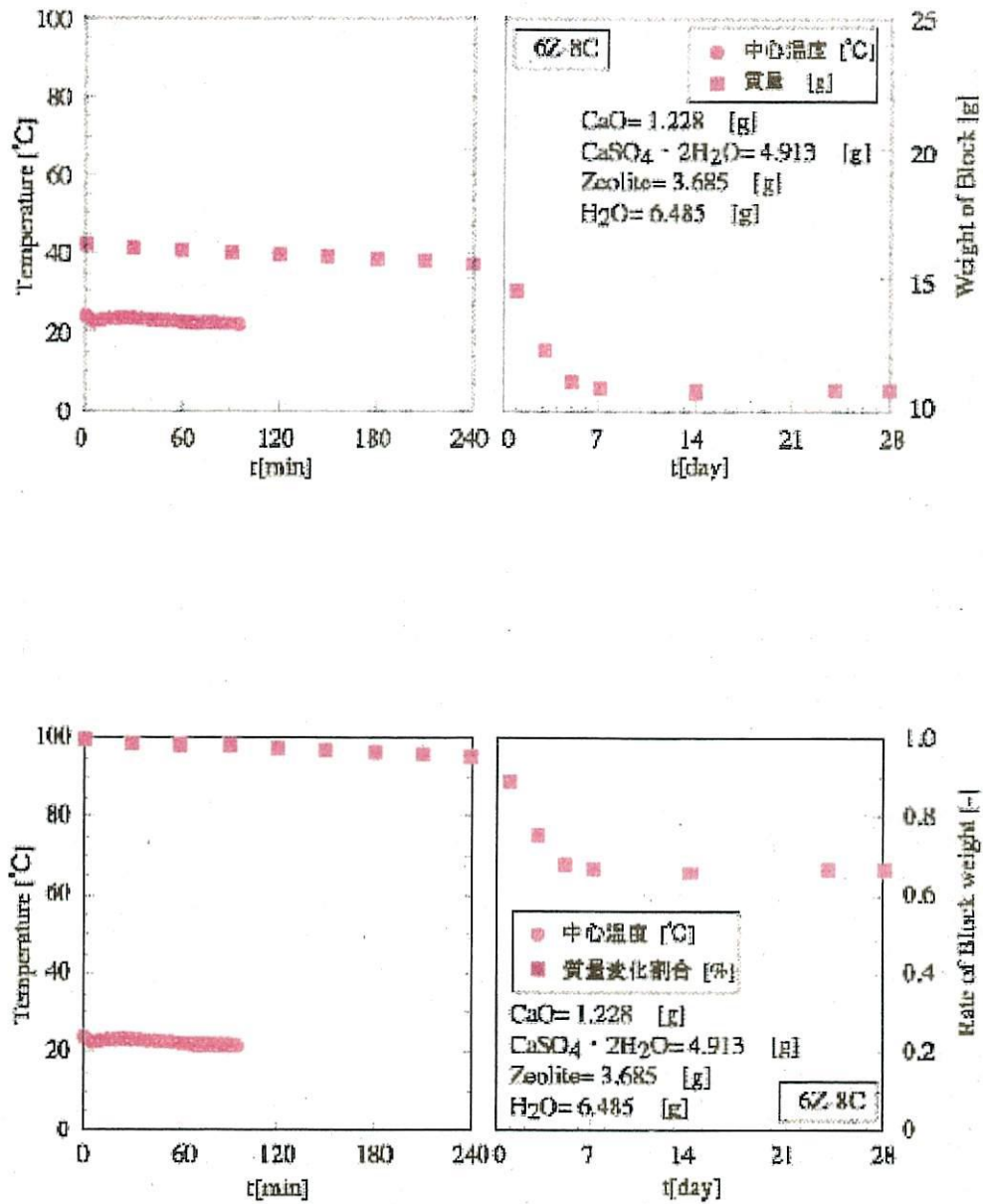


図 4-15(c) (d) 6Z-8C 水和反応物中心温度及び質量経時変化割合

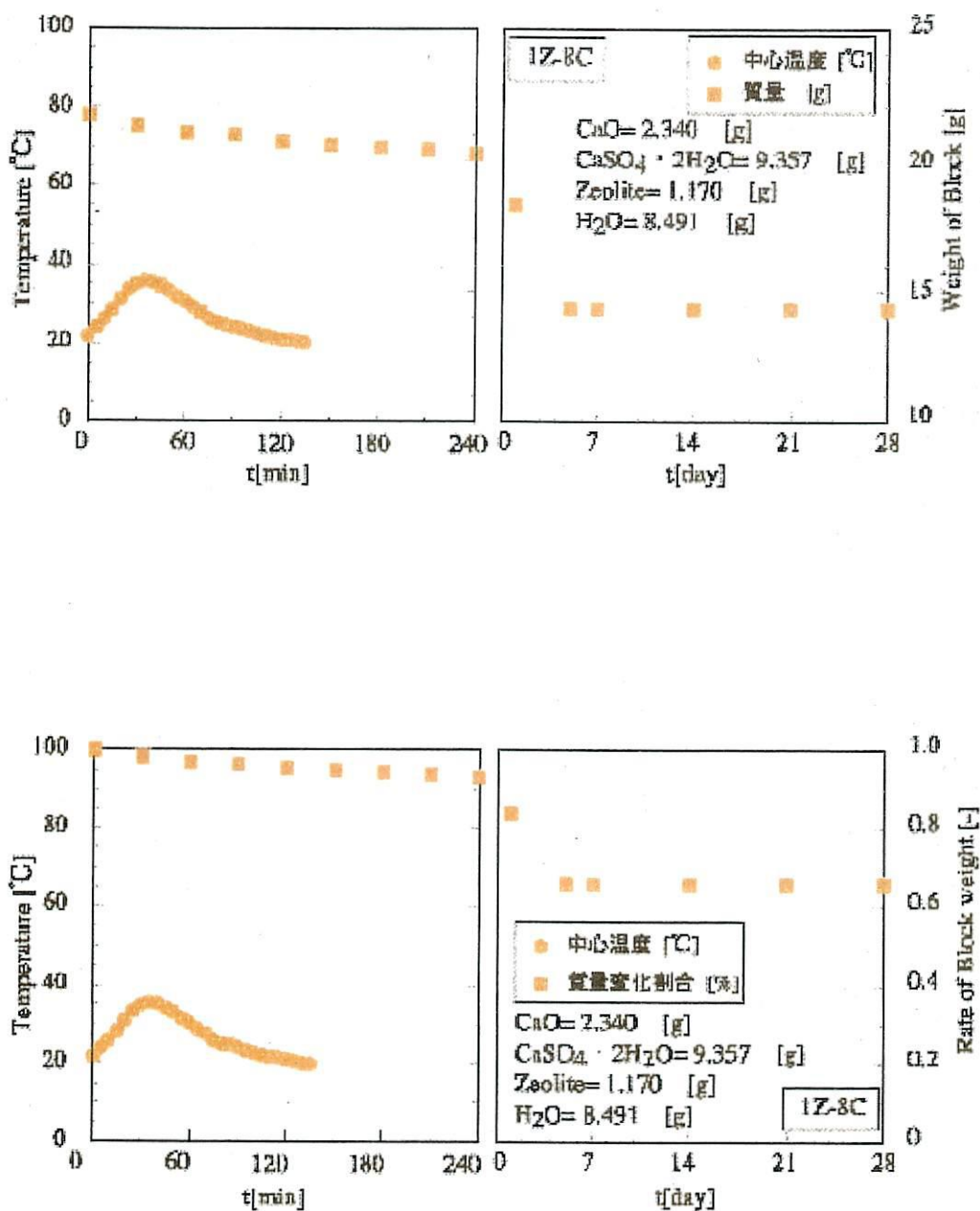


図 4-15(e) (f) 1Z-8C 水和反応物中心温度及び質量経時変化割合

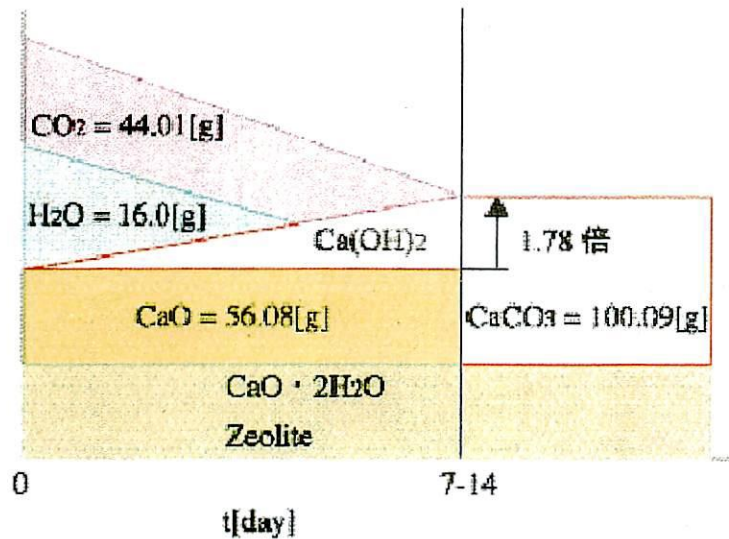


図 4-16 エコブロック体形成までの水和反応による質量経時変化概念

表 4-3 エコブロック体質量の計算値と実験値の比較

	計算値 [g]	実験値 [g]	質量比 [%]
6Z-2C	13.658	11.740	86.0
6Z-8C	10.790	10.504	97.3
1Z-8C	14.703	13.975	95.0
1Z-5C	15.250	13.032	85.5
5Z-5C	15.029	13.423	89.3

4-2-4 水和反応過程における CO₂ ガス固定性能

本 CO₂ ガス固化システムは生石灰の水和発熱反応を利用して、CO₂ ガス吸着ゼオライトを硬化させ、その硬化体内に CO₂ ガスを閉じこめるといったものである。しかし、今回用いたゼオライトは耐熱性に優れているという特徴は有するものの、一般的にゼオライトは高温ほど吸着量が減少するという吸着特性を持っているため、ここではゼオライト硬化の際の水和発熱反応によってゼオライトから大気中への CO₂ ガス放出の有無確認を行い、水和反応過程における CO₂ ガス固定性能について検討する。

図 4-17 に、それぞれの条件での水和反応過程における定圧密閉容器内の CO₂ ガス濃度変化、および水和反応による反応物温度変化を同時に示す。全ての結果において反応開始直後から緩やかに容器内 CO₂ ガス濃度は減少し続けて行くことがわかる。これは生石灰の水和と同時に水酸化カルシウムへと変化し、それが容器内の CO₂ ガスを吸収して炭酸化、炭酸カルシウムへと変化しているものと考えられる。また、水和反応による反応物の温度上昇がピークに達する時においても容器内 CO₂

ガス濃度は安定し、目立った濃度上昇を示さない事からゼオライト中、および凝縮液中に吸収されている CO₂ ガスは容器内に放出されていないことがわかる。これは、水和反応による温度上昇が二水石膏及びゼオライトの添加により大きく抑制できたことが理由として考えられる。

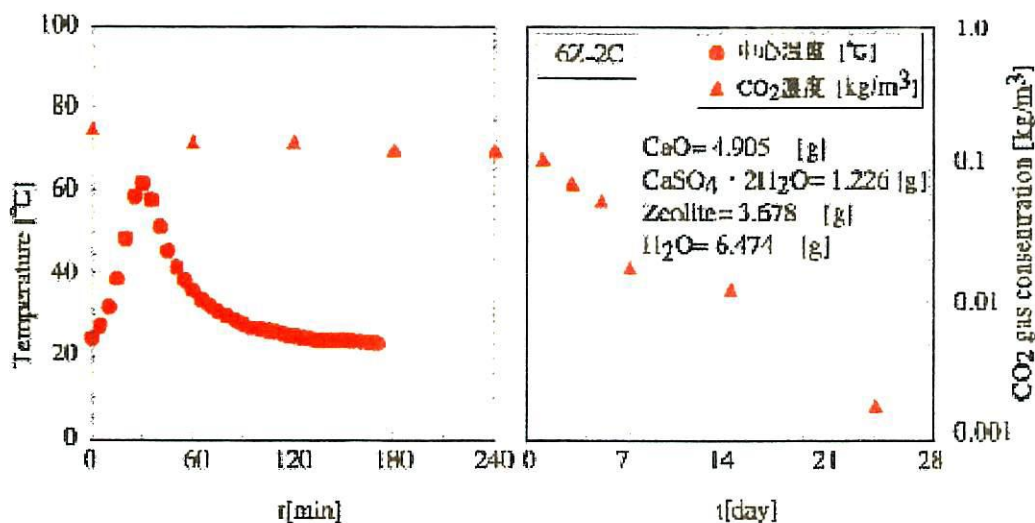
種々の混合割合によって形成されたエコブロック体によって実際に吸収された CO₂ ガス量を検討する。式(4-2)及び(4-3)より生石灰に対して反応する CO₂ 分子量はその比をとると、

$$\frac{\text{CO}_2}{\text{CaO}} = \frac{44.01}{56.08} = 0.784 \quad (4-5)$$

となる。

図 4-17 から 6Z-2C, 6Z-8C, 1Z-8C, 1Z-5C, 5Z-5C について各々における生石灰添加量及びそれに対して反応する CO₂ ガス量を ΔCO₂ として比較した計算値と実験値を表 4-4 に示す。

エコブロック体の質量経時変化では、二水石膏の粒子形状寸法がエコブロック体内部の空隙形成を容易とさせ水分除去を促進するものと考えられるが、二水石膏が凝固剤の 80[wt%]を占める 6Z-8C 及び 1Z-8C と高い ΔCO₂ 質量比の関係に着目すると水分が除去された空隙には CO₂ ガスが侵入し、大気とは触れにくいエコブロック体内部までを炭酸化させる効果があると推測される。



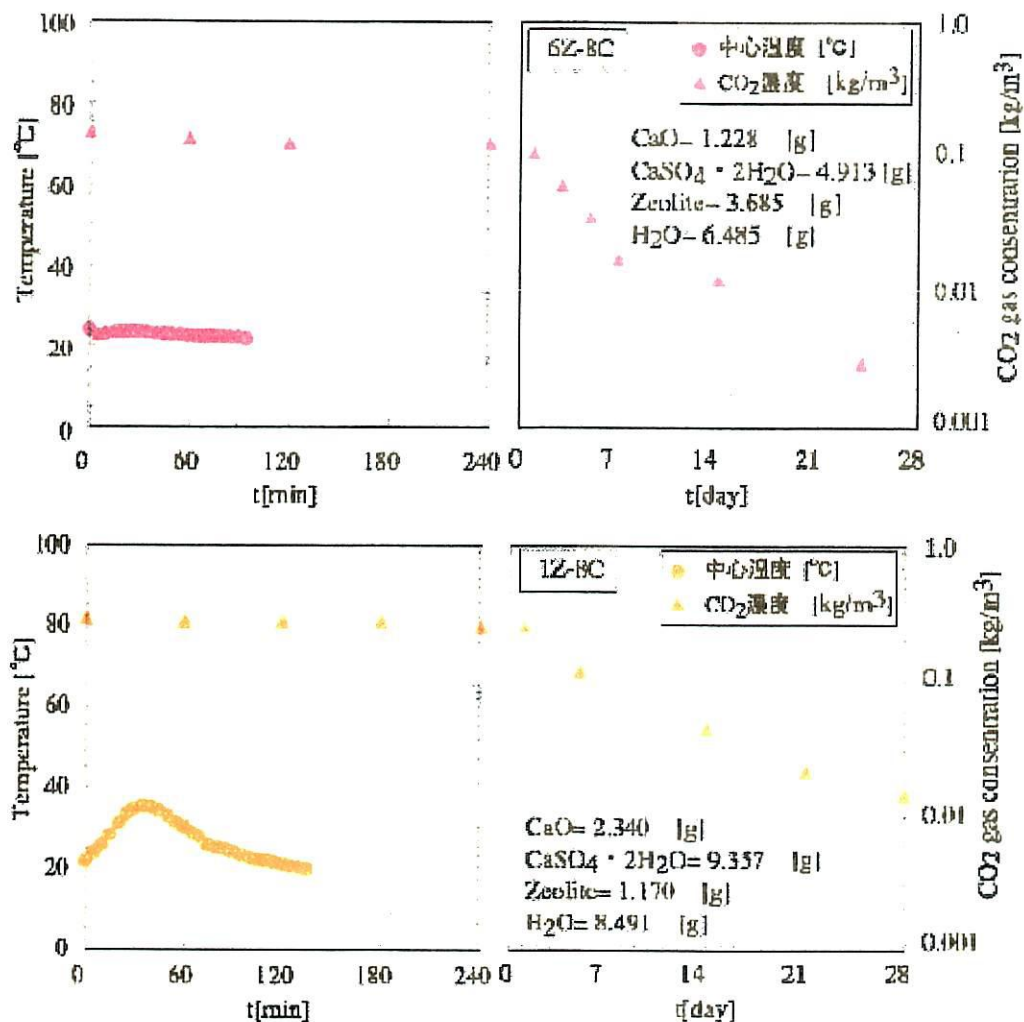


図 4-17 水和反応過程における密閉容器内 CO2 ガス濃度経時変化

表 4- 4 エコブロック体の CO2 ガス吸収量の計算値と実験値の比較

	CaO [g]	ΔCO_2 計算値 [g]	ΔCO_2 実験値 [g]	ΔCO_2 質量比 [%]
6Z-2C	4.905	3.846	0.650	16.9
6Z-8C	1.228	0.963	0.558	58.0
1Z-8C	2.340	1.835	1.063	57.9
1Z-5C	5.109	4.005	0.781	19.5
5Z-5C	3.971	3.113	0.590	19.0

4-3 エコブロック体の水中における CO₂ ガス固定性能及び海洋再生

4-3-1 エコブロック体水中様相

ここでは水和反応後のブロック体の養生時間と海水中での安定性について検討する。6Z-2C について、14 日及び 30 日間養生させたブロック体を種々の水温一定に保った海水中に水没させたときのエコブロック体様相の経時変化を図 4-18 に示す。

同海水温度における養生時間の影響について比較すると、水没 240 分経過後にエコブロック体の様相を撮影した結果、既に全てのエコブロック体混合条件及び養生時間において試験管底部に若干の沈殿物が確認され、さらに異なる養生時間の海水中に対する溶解の様相について相違はほとんど確認できなかった。また、同養生時間における海水温度の影響について、炭酸カルシウム CaCO₃ は水温が低い程溶解度が高いため本実験を行うにあたり海水温度が低い条件ではエコブロック体の溶解が進行し、水没初期からその寸法形状が小さくなると推測していたが様相観察から本実験条件の水温ではブロック体の形状が水没初期のまま維持されることが確認された。

エコブロック体を水没させた海水中の水素イオン濃度 (pH) を測定し pH 及び経時変化からエコブロック体の海水中における周囲環境に与える影響を検討する。

図 4-19 に養生時間の異なるエコブロック体を海水中へ水没させた時の海水中 pH の経時変化を海水温度をパラメータとして示す。1Z-8C 及び 6Z-8C に対して凝固剤中に占める生石灰の添加割合が高い 6Z-2C に着目すると、一定養生時間における pH 変化が水温に対して顕著に表れる。これは、生石灰の水和反応によって生成された炭酸カルシウムの水温に対する溶解度及びエコブロック体中に占める炭酸カルシウムの割合が高いためと考えられる。

図 4-20 に海水温度の異なるエコブロック体を海水中へ水没させた時の海水中 pH の経時変化をエコブロック体養生時間をパラメータとして示す。海水中の pH に与える影響として養生時間が長い程、ピーク pH 値が抑制され前述と同様に生石灰の添加割合が高い程また海水温が低い程その挙動は顕著に表れる。さらに、ピーク pH 値を示した後は、比較深層海水 (Deep Sea Water : D-SW) とほぼ同じ pH へ収束していく挙動も図 4-19, 図 4-20 より示された。

この、pH 値の収束について炭酸カルシウム、CO₂ 及び水の反応について検討する。CaCO₃ の一部溶解によってカルシウムイオン Ca²⁺ と炭酸イオン CO₃²⁻ が供給されると、水素イオン H⁺ との反応によって炭酸水素イオン HCO₃⁻ が生成され、さらに供給された Ca²⁺ と CO₃²⁻ の逆反応によって CaCO₃ の析出・沈殿が起きると推測される。しかし、海洋中に存在する様々なイオンとの相互反応が考えられ前述した反応は一部に過ぎない。海洋中の反応についてはさらなる追究が必要である。

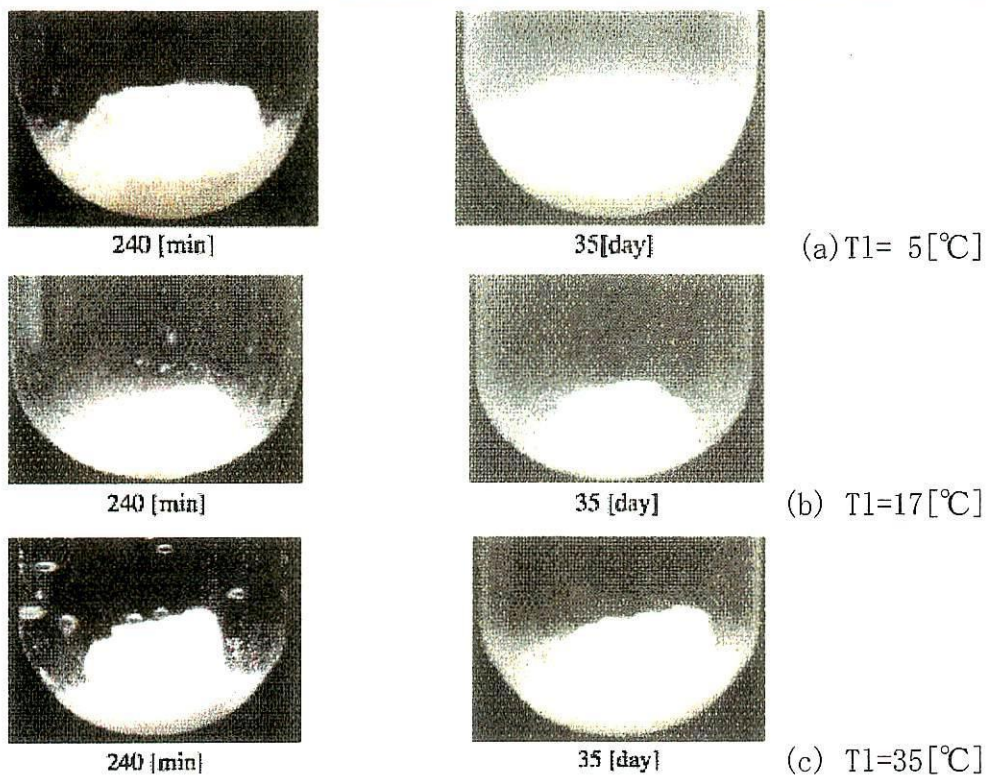


図 4-18 6Z-2C 水中様相 (14 day Cure)

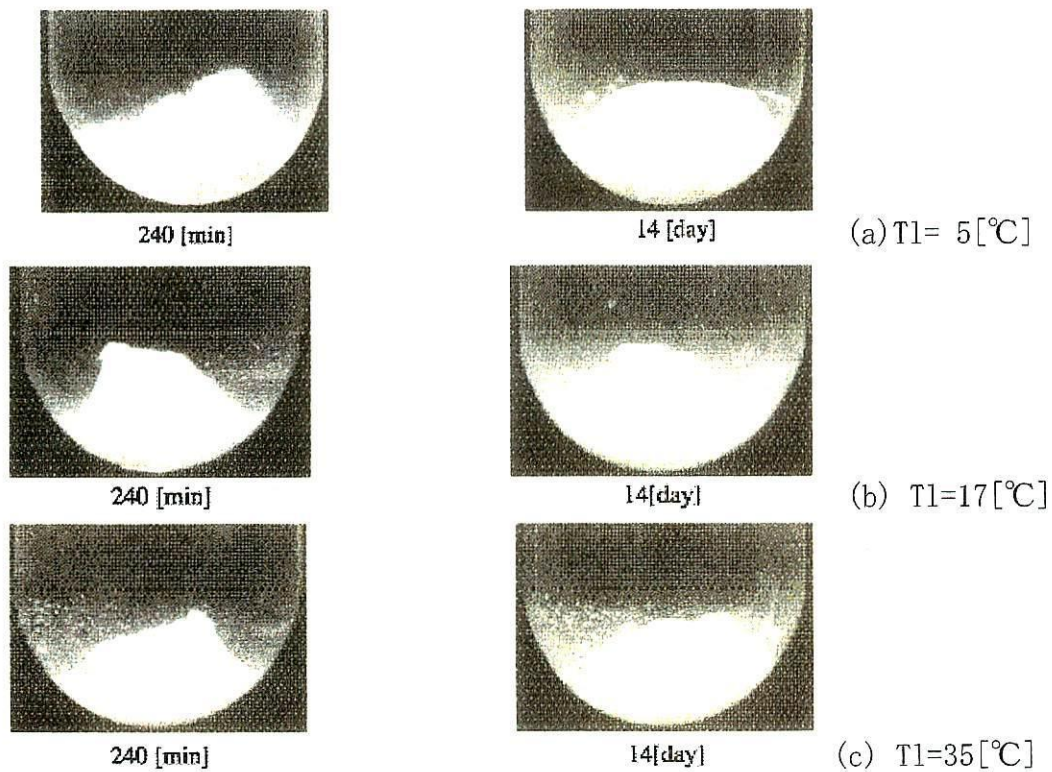


図 4-18 6Z-2C 水中様相 (30 day Cure)

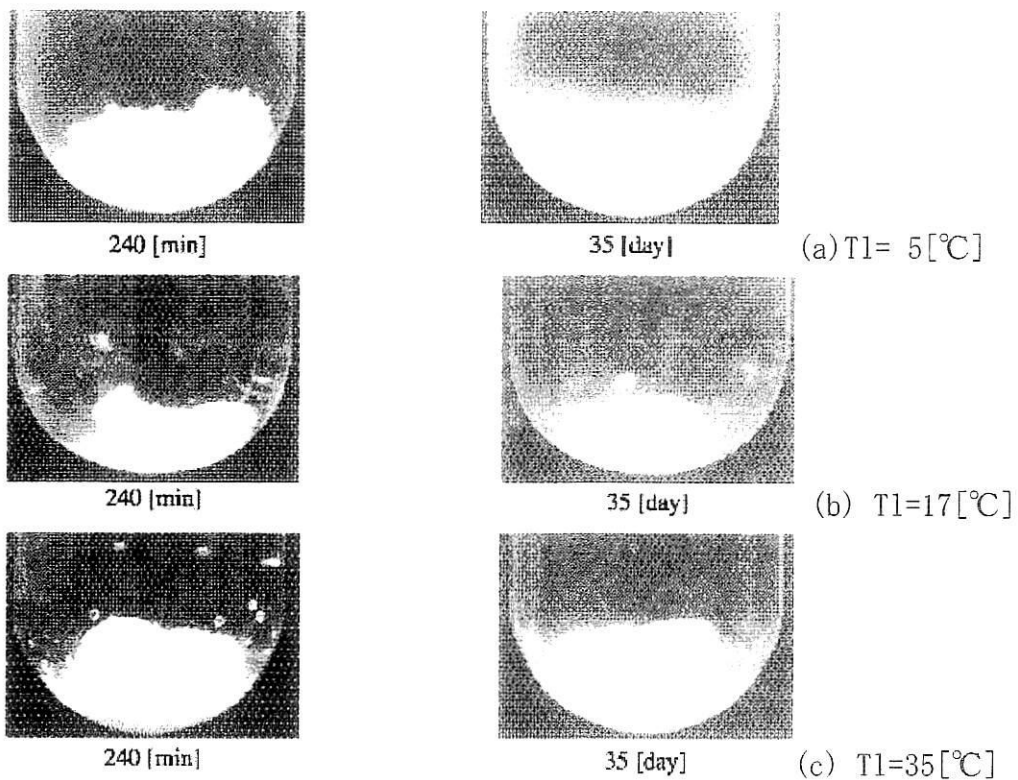


図 4-18 6Z-8C 水中様相 (14 day Cure)

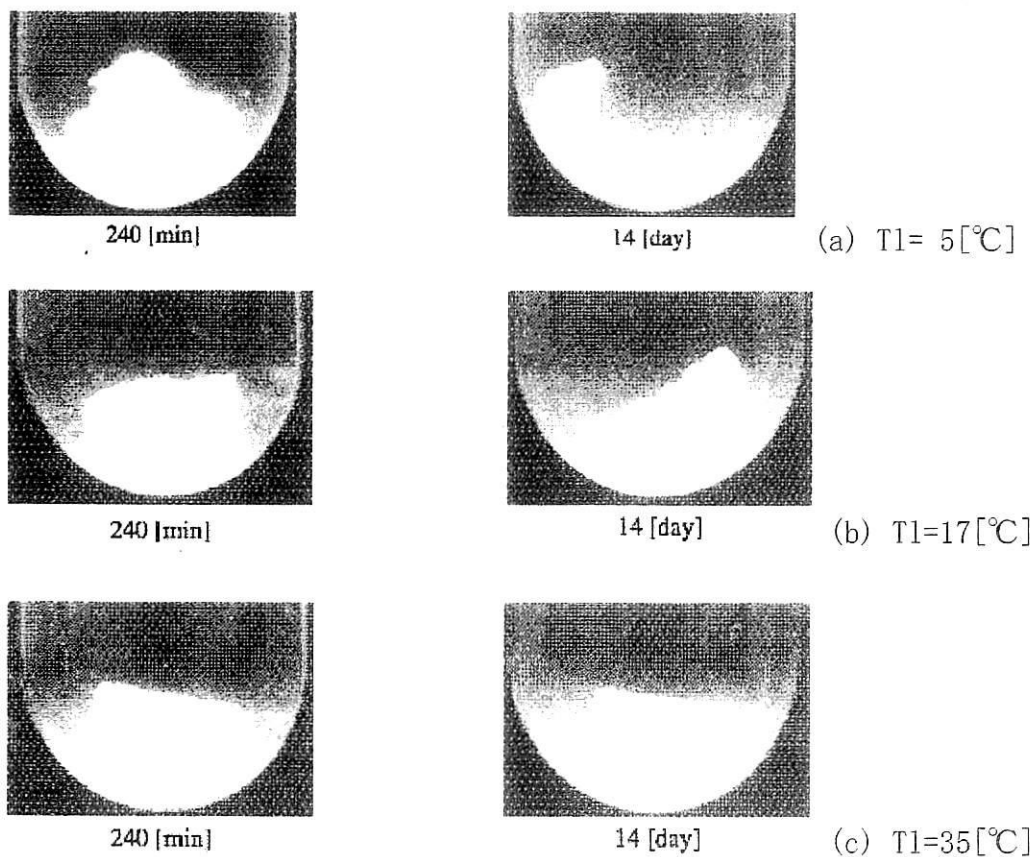


図 4-18 6Z-8C 水中様相 (30 day Cure)

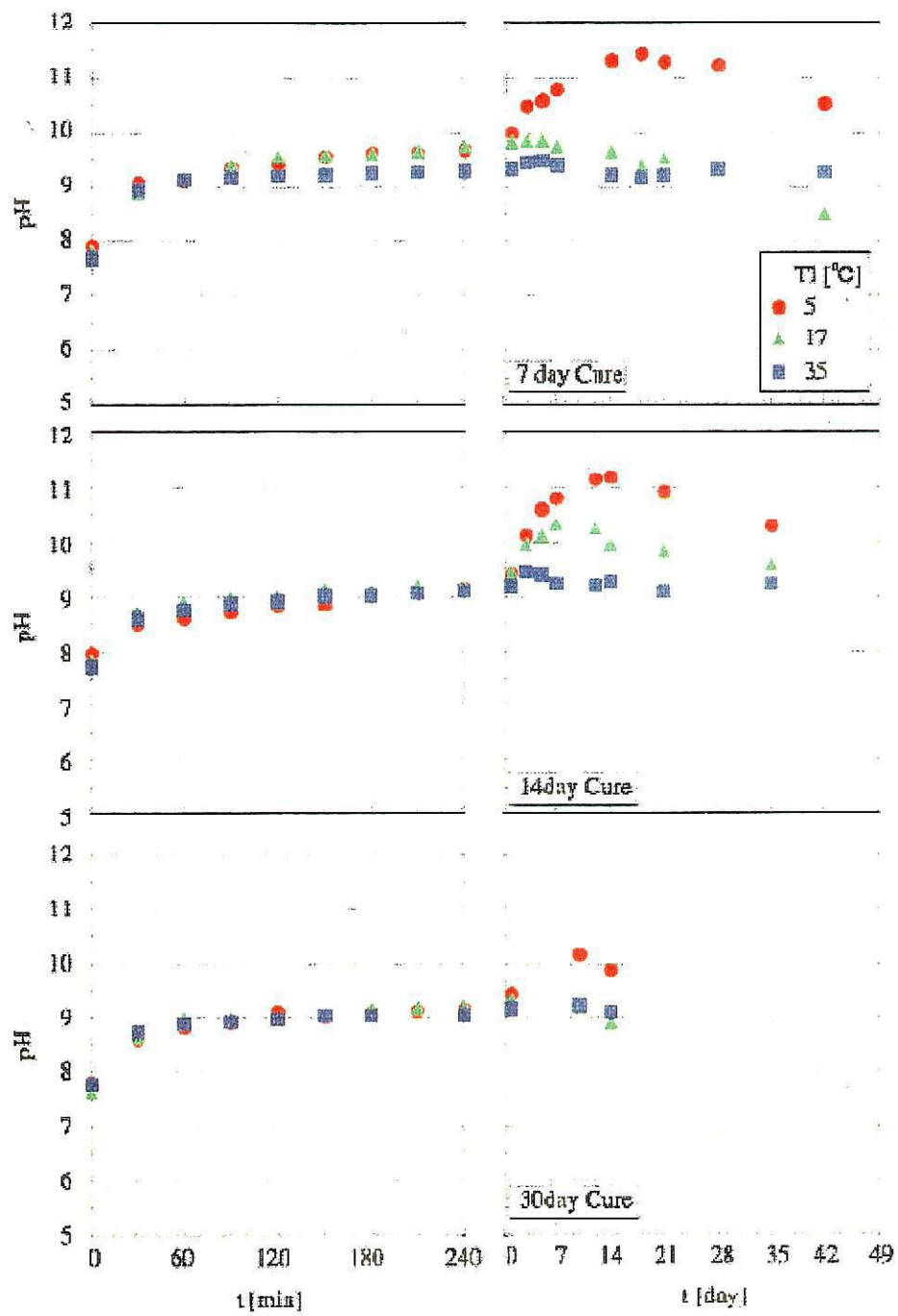


図 4-19 海水の pH 経時変化 (6Z-2C)

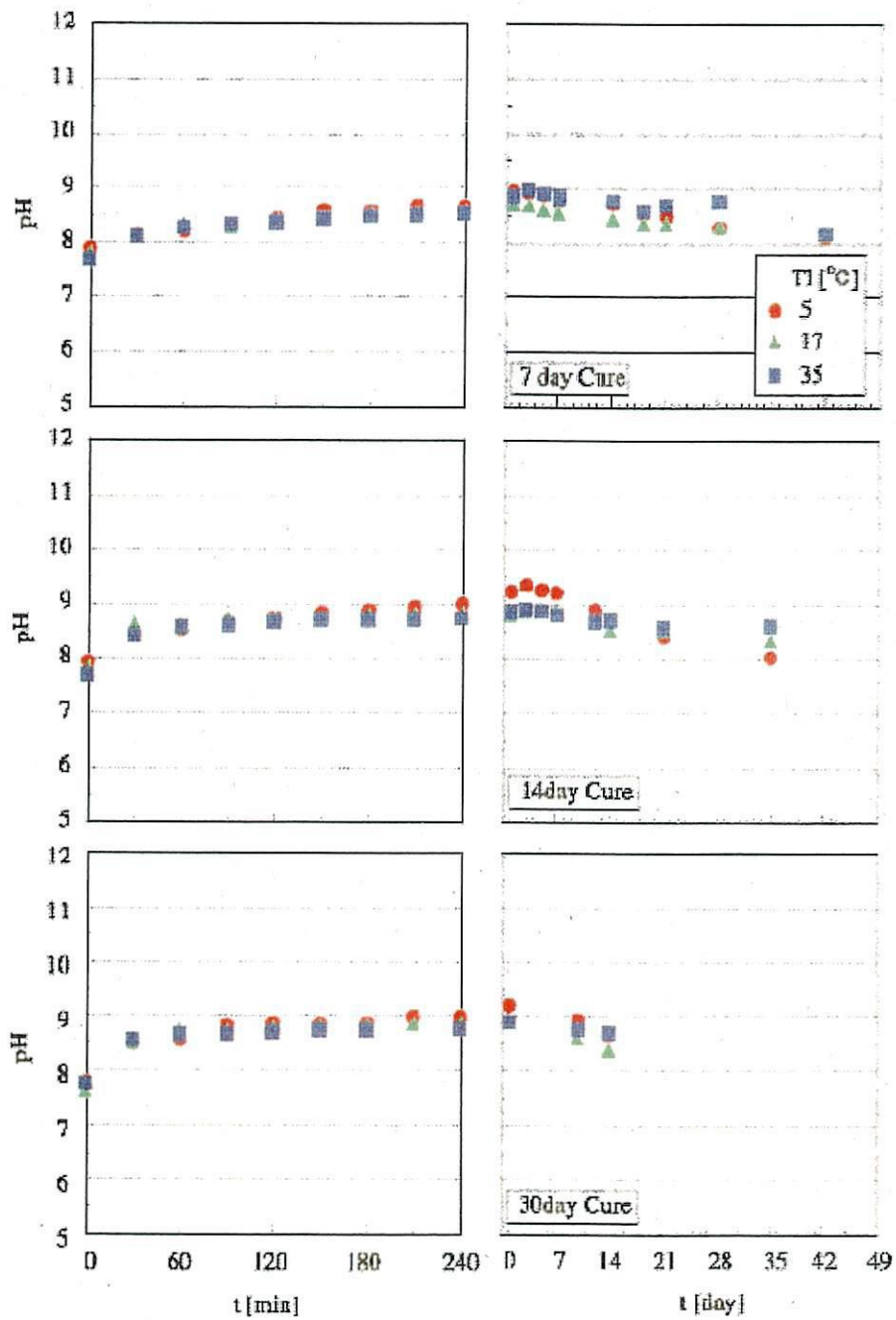


図 4-19 海水の pH 経時変化 (6Z-8C)

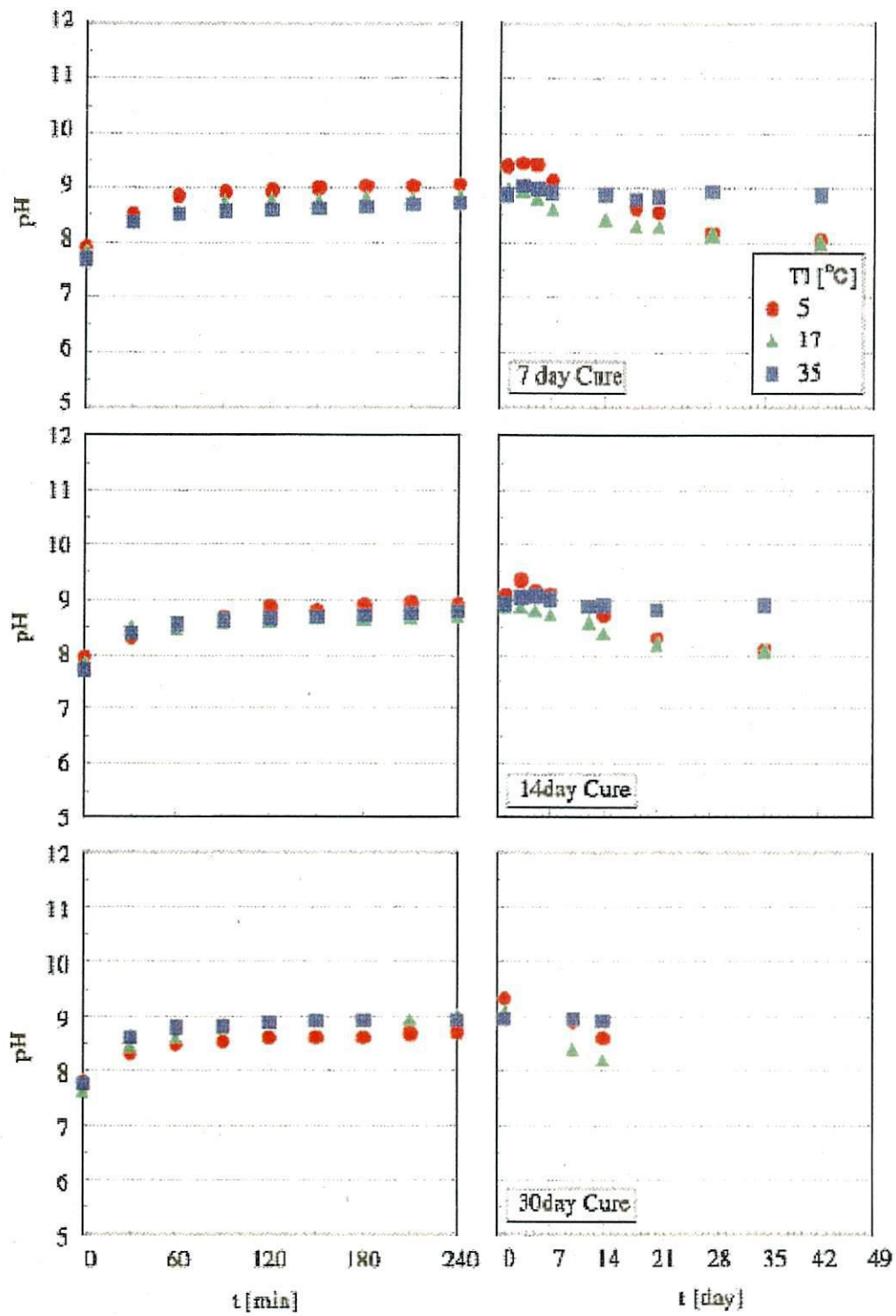


図 4-19 海水の pH 経時変化 (1Z-8C)

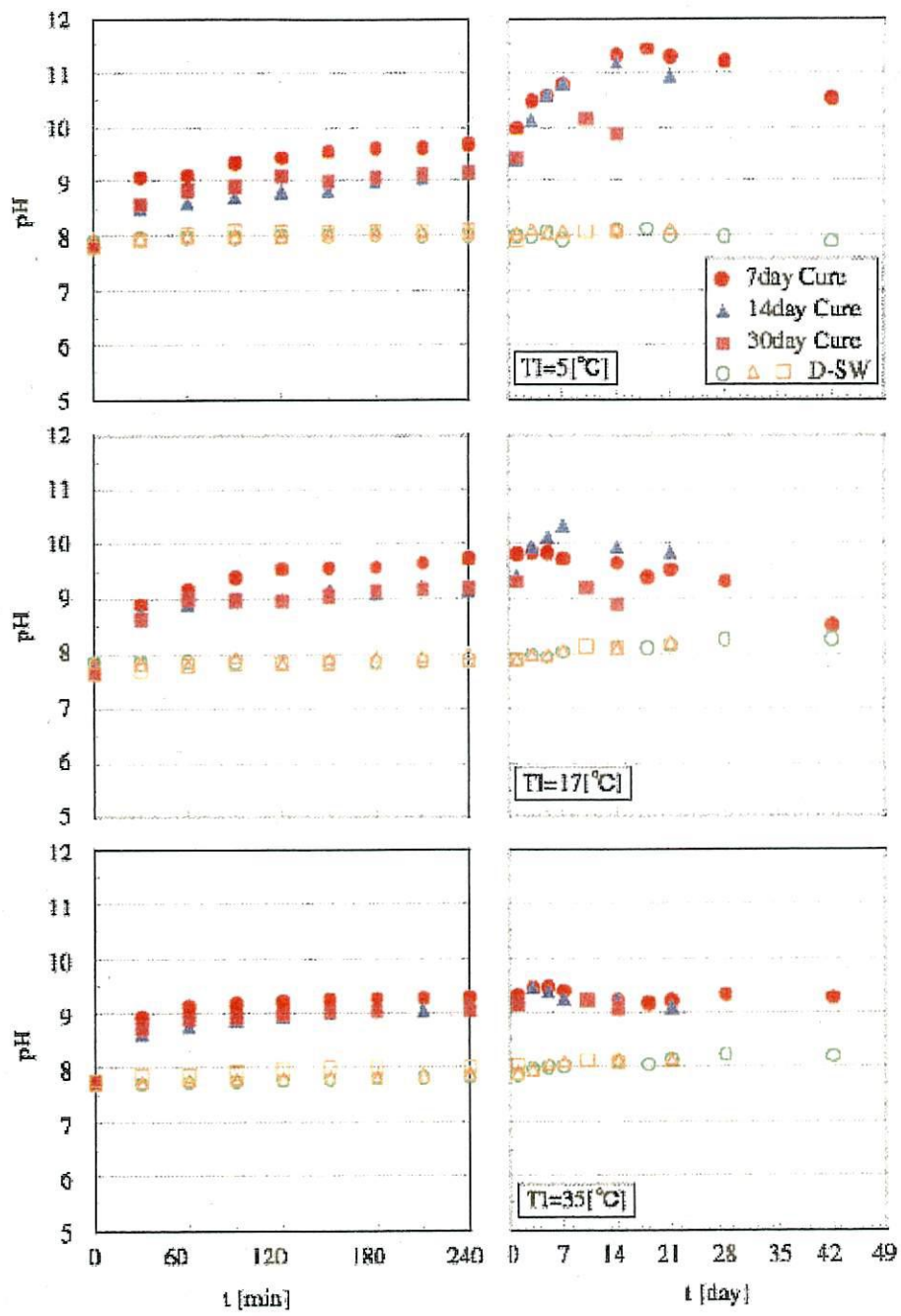


図 4-20 海水の pH 経時変化 (6Z-2C)

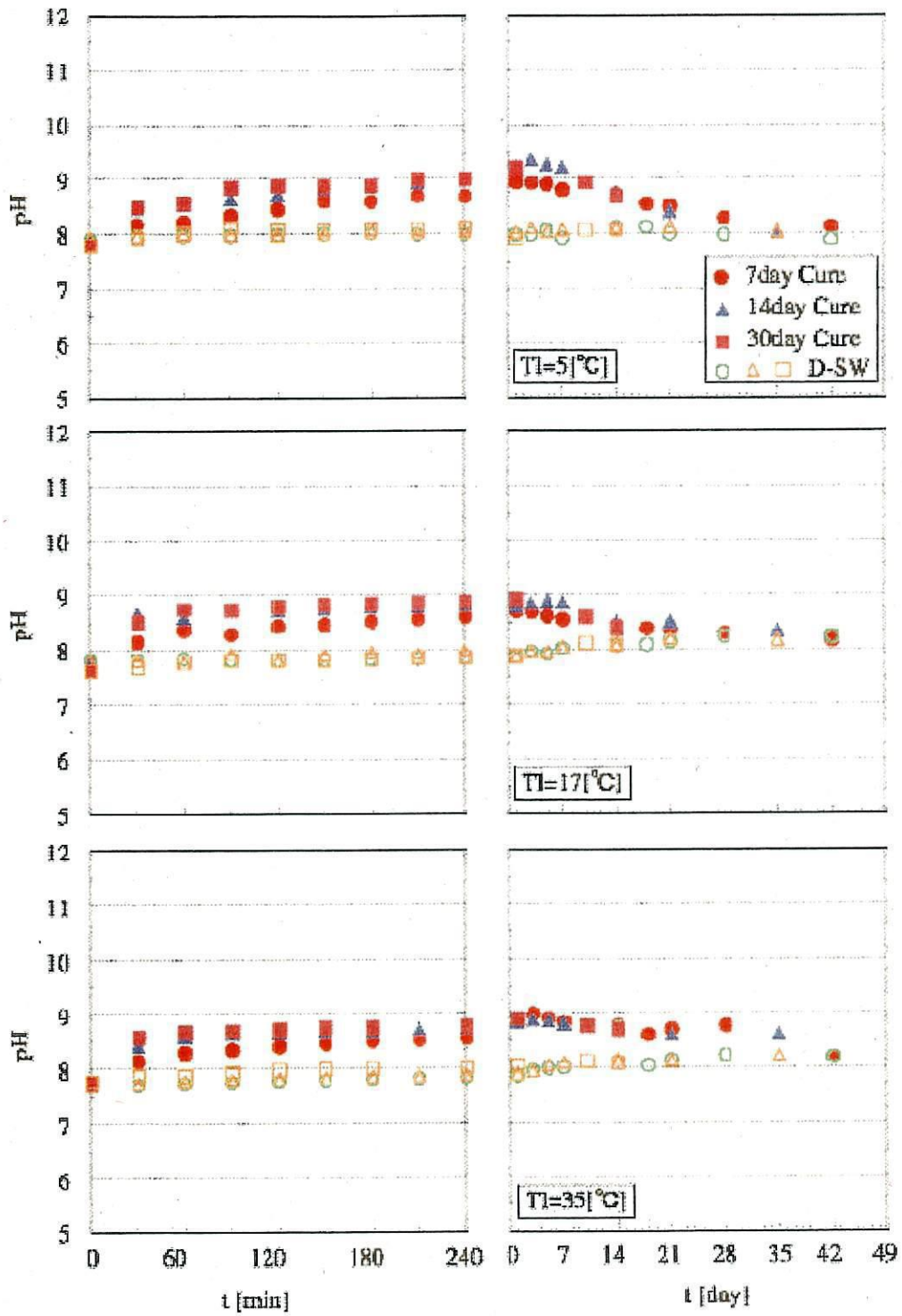


図 4-20 海水の pH 経時変化 (6Z-8C)

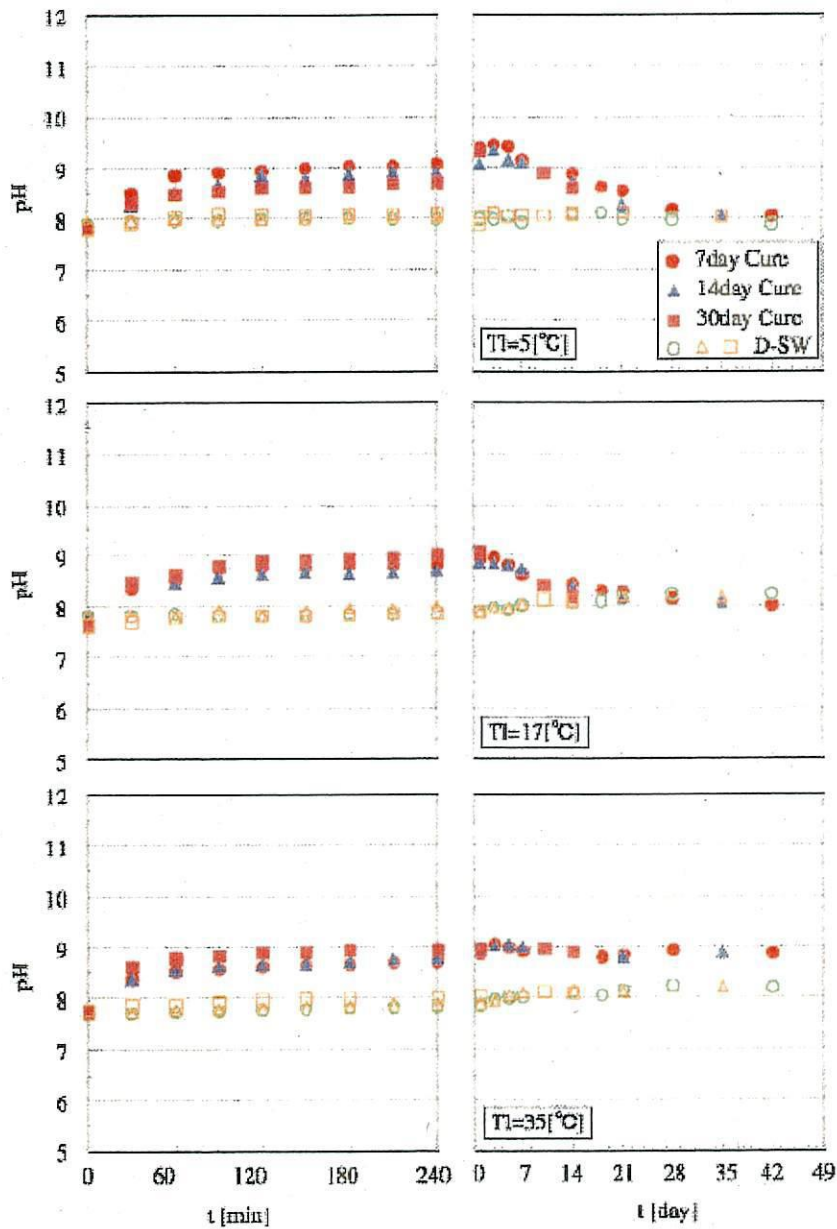


図 4-20 海水の pH 経時変化 (1Z-8C)

4-3-2 エコブロック体の CO₂ ガス固定性能及び海洋再生

ここでは水和反応後のブロック体の養生時間と CO₂ ガスの海水中での固定性能について検討する。図 4-21 に養生時間の異なるエコブロック体を海水中へ浸水させた時の海水中 CO₂ 濃度の経時変化を海水温度をパラメータとして示す。エコブロック体は海水中濃度を低下させる効果があり、特に凝固剤中に占める生石灰の添加割合が高い 6Z-2C に着目すると、一定養生時間における海水中 CO₂ 濃度の低下が水温に対して顕著に表れる。これは、エコブロック体中に占める炭酸カルシウムの割合

が高いため海水中に供給された炭酸イオン CO_3^{2-} は海水中水素イオン H^+ と結合し pH を減少させるだけでなく、カルシウムイオン Ca^{2+} とも結合し CaCO_3 を生成・沈澱させるため著しく海水中 CO_2 濃度が減少したものと推測される。

図 4-22 に海水温度の異なるエコブロック体を海水中へ水没させた時の海水中 CO_2 濃度の経時変化をエコブロック体養生時間をパラメータとして示す。エコブロック体を水没させていない比較のための深層海水(図中白塗りプロット)に対して全ての結果において海水中 CO_2 濃度が増加する事なく、エコブロック体内部に CO_2 ガスが固定され、さらに海水中 CO_2 濃度の減少が確認された。

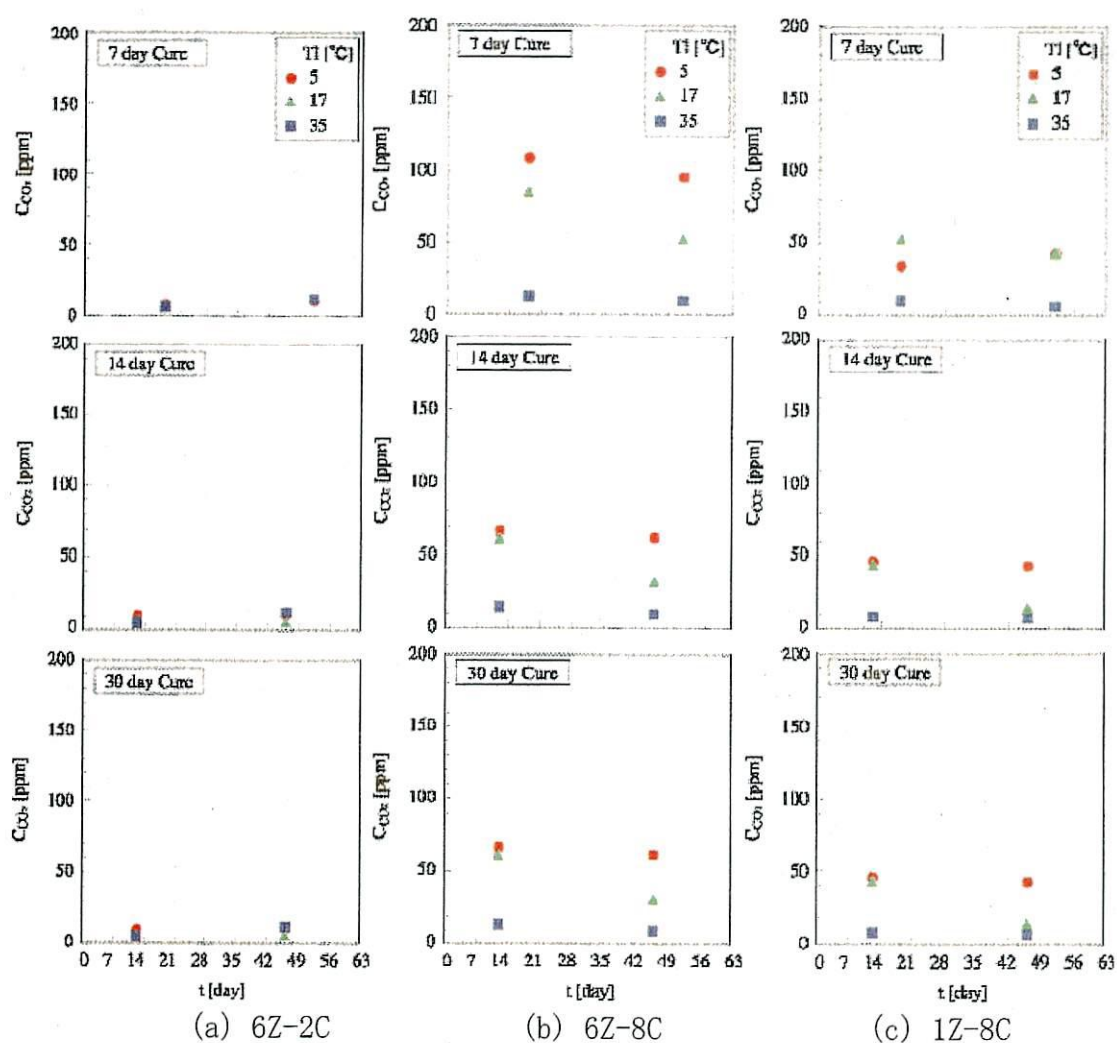


図 4-21 海水中の CO_2 濃度経時変化

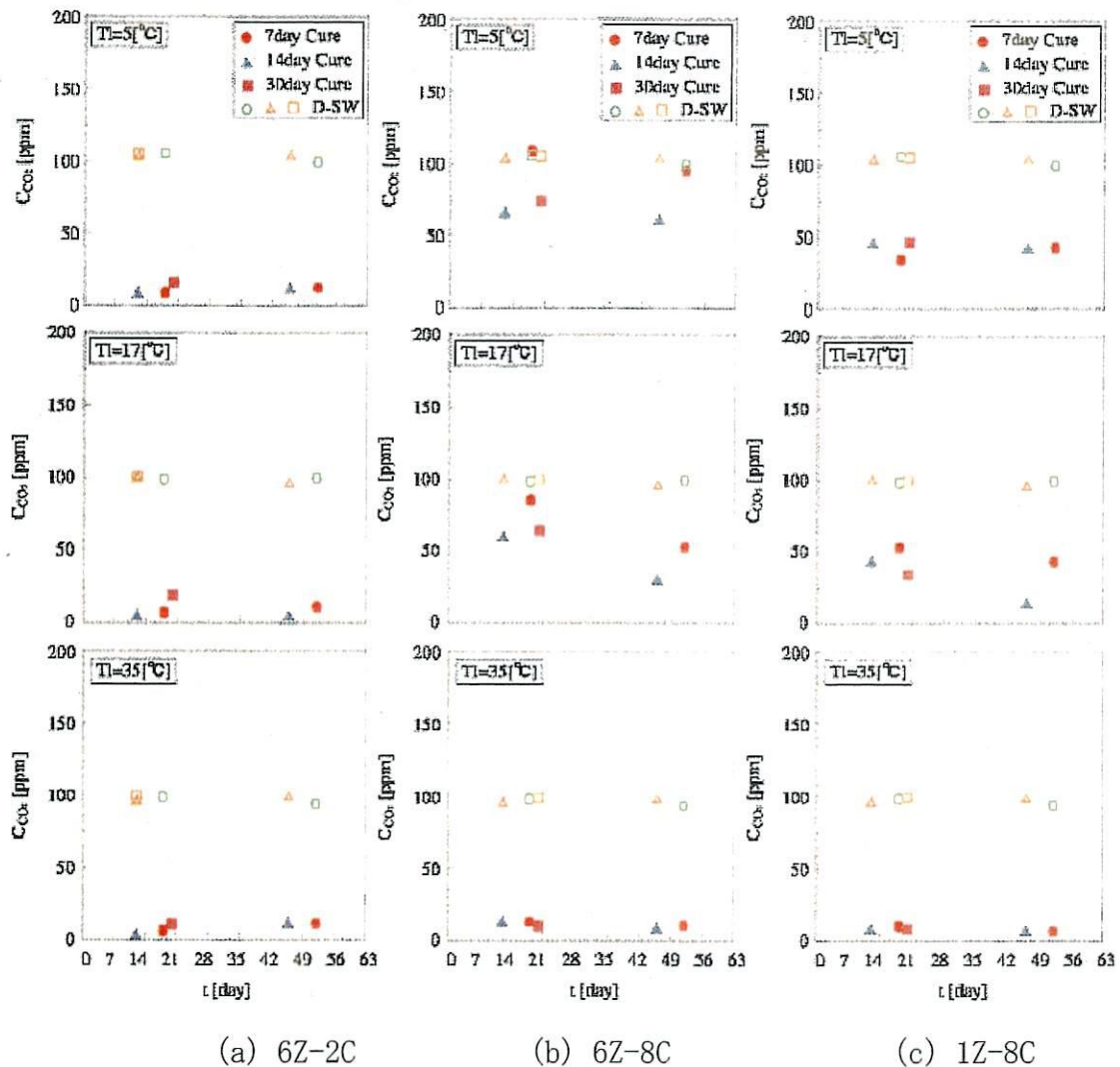


図 4-22 海水中の CO2 濃度経時変化

以上の結果より、石炭火力発電所から産業廃棄物として発生する石炭灰をアルカリ処理して得られるゼオライト粒子をミスト発生核として排ガス中に投入してガス吸収を行う本 CO₂ 回収法は、従来の本研究室で提案した凝縮液膜ガス吸収法よりも高いガス回収率を示しており、本方式の有効性が明らかといえる。供給ゼオライト粒子が ZSM-5 型から HSZ-840HOA へ変更したことによる平均粒子拡大の影響は見られず、HSZ-840HOA の供給速度増加による CO₂ ガス回収速度増加が期待される。

また回収後の回収液の処理法として、生石灰の自硬性、および発電所の脱硫装置から発生する二水石膏の水和反応遅延効果を利用したエコブロック体としての形成において、形成条件が明らかにされた。エコブロック体形成時、水和反応過程に

おける二水石膏及びゼオライトの水和遅延効果は本実験からも確認されると共に、エコブロック体の反応 14 日経過後は質量経時変化が見られない事から水分が除かれ、養生が完了したと判断できる。

海水水没時において CO₂ のブロック体からの放出が確認されなかっただけでなく、経時変化に着目すると海水中 CO₂ 濃度の低下ならびに pH の初期値へ収束する挙動からアルカリ挙動の小さい極めて低環境負荷な固定化法であると言え、CO₂ 大量放出と海洋溶解によって引き起される海洋酸性化をエコブロック体の海洋中固定による阻止及び海洋環境再生・海洋生態系を保全するための基礎的知見が得られた。

5. 石炭火力発電所への適用シミュレーション

本章では実験より得られたデータをもと大容量・高濃度のCO₂ガスを排出する石炭火力発電所へ適用した時のCO₂ガス回収量、固定化による生石灰、二水石膏及びゼオライトの消費量、エコブロック体生産量のシミュレーションを行い、本システムの有効性について検討する。

5-1 日本の石炭火力発電所の現状

5-1-1 日本における石炭火力発電電力量の現状

図5-1は日本における発電設備容量を年度毎の推移と、現行の技術体系と既に実施済みの施策を前提とした上で、経済社会や人口構造、マーケットや民間ベースの取組みが今後もこれまでの趨勢的変化で推移した見通しの「レファレンスケース」、現行の地球温暖化対策推進大綱に提示された現行対策を着実に講じた場合に期待される見通しの「現行対策推進ケース」、2010年度において1990年度比±0%を達成する見通しの「追加対策ケース」について2010年度の見通しを、図5-2は発電電力量について年度毎推移と2010年度の見通しを示す。また、図5-3は日本における一般電気事業者及び電源開発(株)による石炭火力発電所の所在地分布及び認可出力をそれぞれ示したものである。

図5-1から1990年度から2000年度にかけて全体の設備容量の中でも石油火力設備容量が減少した一方で、LNGと石炭火力設備容量が増加し、さらに2010年度の見通しについて石炭火力のみ増加している。具体的には一般電気事業者(北海道電力、東北電力、東京電力、中部電力、北陸電力、関西電力、中国電力、四国電力、九州電力、沖縄電力)、卸電気事業者及びその他事業者による日本国内における石炭火力発電所一覧を示す表5-1より、平成18年3月末現在、重油発電及びLNG発電をそれまで行っていた発電所の石炭火力への燃料転換を含め89基の石炭火力発電が国内に設置され、過去10年において新たに建設された石炭火力は35基でそのうち認可出力が50[万kW]以上は19基、その中でも100[万kW]は9基と高出力の石炭火力が増加したことがわかる。この傾向に伴い発電電力量も同様に、石油火力発電量の減少及び石炭火力発電量の増加が図5-2より明らかである。

図5-4に示す汽力発電(重油、原油、ナフサ、LNG、石炭等を燃焼させボイラー等で高温高圧蒸気を発生させこれを蒸気タービンによって発電する方式)用燃料消費量の推移から、LPGやLNGに比べて単位質量当たりの発熱量が低くまた1kWh当たりのCO₂ガス排出量が高い石炭消費量が増加傾向にあることが読み取られ、CO₂ガス排出量増加に拍車をかけているものと推測される。

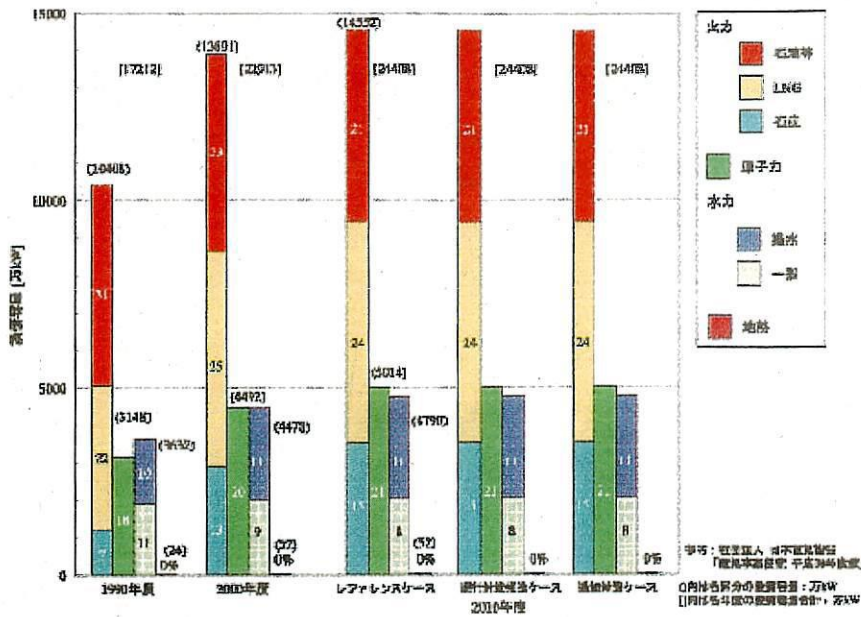


図 5-1 発電所設備容量

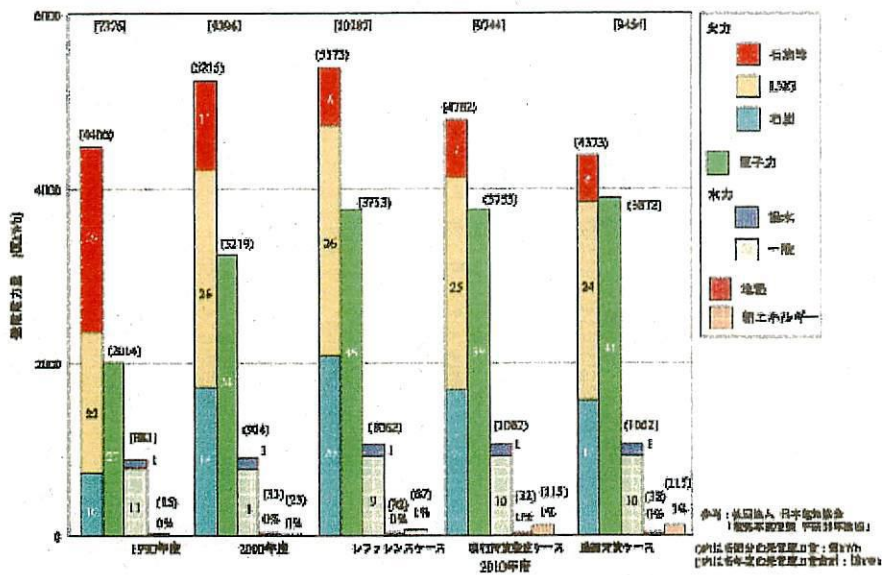


図 5-2 発電電力量

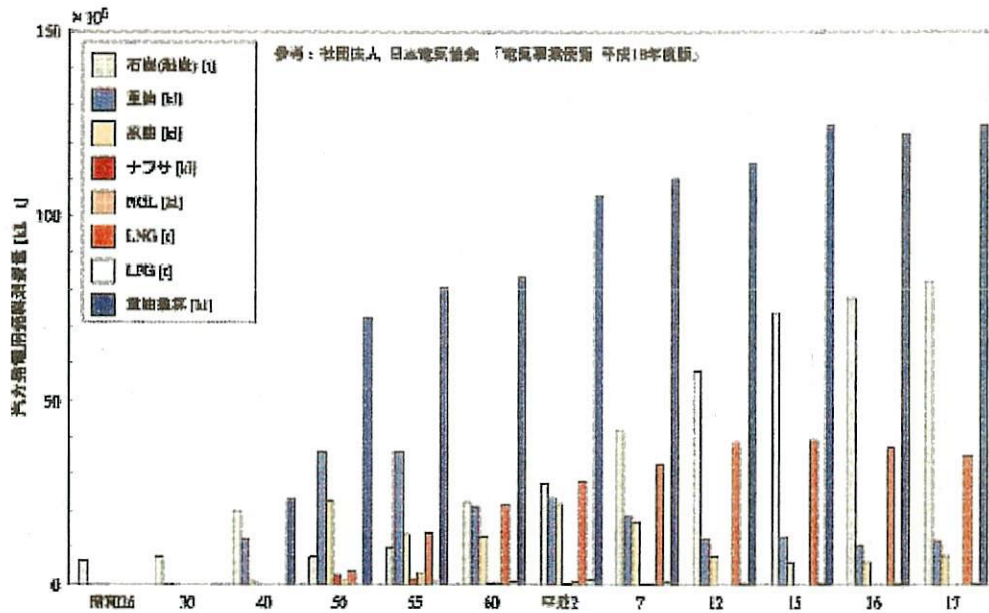


図 5-4 汽力発電用燃料消費量の推移

5-2-2 石炭火力発電所より排出される石炭灰・二水石膏・CO2 ガス量

ここでは、石炭火力発電所から排出される石炭灰、二水石膏及び CO2 ガス排出量の現状についてについて七尾大田火力発電所（石川県七尾市大田町 北陸電力（株））をモデルに述べる。

石炭灰は石炭消費量に石炭性状の灰分率を乗じた量が発生する。平成 15 年度七尾大田火力発電所における消費石炭輸入先はオーストラリア，インドネシア，中国，アメリカで，表 5-2 に示す中部経済産業局の報告によれば石炭消費量は 2229715[t-Coal/year] = 254.5[t-Coal/h] である。表 5-3 からニューランズ（オーストラリア産石炭）の灰分は 15.0[%] であるので，発生石炭灰量は次式で求められる。

$$2229715 \times 0.15 = 334.45 \times 10^6 \left[\frac{\text{kg-Coal Ash}}{\text{year}} \right] = 38.2 \left[\frac{\text{t-Coal Ash}}{\text{h}} \right] \quad (5-1)$$

さらに，発生する石炭灰のおよそ 10[%] は燃え殻で，残り 90[%] はフライアッシュと北陸電力が報告しており，平成 15 年度七尾大田火力発電所から排出されたフライアッシュは次式となる。

$$38.2 \times 0.9 = 34.4 \left[\frac{\text{t-Fly Ash}}{\text{h}} \right] \quad (5-2)$$

二水石膏の発生量は石炭の硫黄含有分によって変動するがここでもニューランズ（オーストラリア産石炭）を使用した場合の二水石膏を計算する。

燃料中の硫黄分は 0.4[%] である事から，石炭 1[kg] を燃焼すると，

$$S = \frac{0.4}{100} = 0.004 \left[\frac{\text{kg-S}}{\text{kg-Coal}} \right] \quad (5-3)$$

硫黄酸化物は,

$$\text{SO}_2 = S \times \frac{64}{32} = 0.008 \left[\frac{\text{kg-SO}_2}{\text{kg-Coal}} \right] \quad (5-4)$$

SO₂ と CaSO₄ · 2H₂O は等モル反応のため,

$$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_2 \times \frac{172}{64} = 0.0215 \left[\frac{\text{kg-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{\text{kg-Coal}} \right] \quad (5-5)$$

172 : CaSO₄ · 2H₂Oの分子量

64 : SO₂の分子量

となり, 石炭 1[kg] から発生する二水石膏は 0.0215[kg/kg] と算出される.

七尾大田火力発電所における石炭消費量は 254.5[t-Coal/h] であることから算出すると, 発生した二水石膏は次式で求められる.

$$254.5 \times 0.0215 = 5.5 \left[\frac{\text{t-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{\text{h}} \right] \quad (5-6)$$

炭素換算 CO₂ ガス排出量については七尾大田火力発電所の年間石炭消費量と石炭中に含まれる炭素分率を乗じる事によって発生する炭素換算 CO₂ ガス量を算出した. 表 5-3 のオーストラリア産(ニューランズ)には 69.1[%]含んでいる事から,

$$254.5 \times 0.691 = 175.7 \left[\frac{\text{t-C}}{\text{h}} \right] \quad (5-7)$$

が求められる.

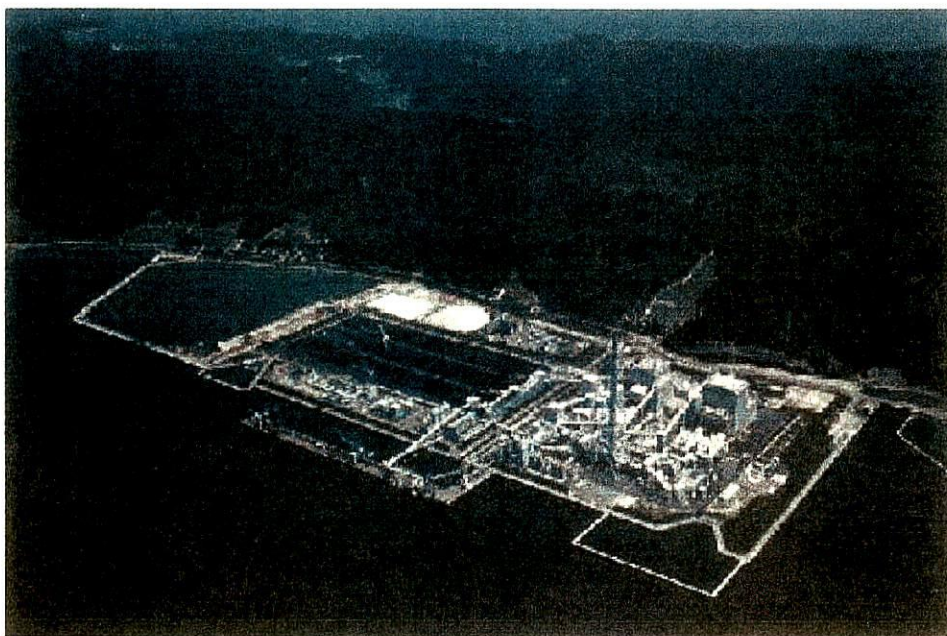


図 5-5 七尾大田火力発電所

	1号機	2号機
出力[万kW]	50	70
使用燃料 [万トン/年]	石炭 112	石炭 155
石炭灰発生量[万トン/年]	16	22
運転開始年月	H7-3	H10-7

表 5-3 平成 15 年度七尾大田火力発電所実績

七尾大田火力		
	発電電力量・石炭消費量	
	千kWh	t
4月	164258	55462
5月	121207	41303
6月	372729	124088
7月	597512	209597
8月	633047	212952
9月	664562	218607
10月	712824	241509
11月	619939	209519
12月	678062	224531
1月	664135	216834
2月	702265	231010
3月	741811	244303
年度計	6672351	2229715

参考：中部経済産業局

表 5-4 七尾大田火力発電所使用各種石炭の含有成分

	銘柄	発熱量 [MJ/kg]	全水分 [%]	工業分析 [%]					
				炭素	水素	窒素	酸素	硫黄	灰分
オーストラリア	ドレイトン	28.4	9.9	71.1	4.9	1.4	8.1	0.8	13.3
	ニューランズ	28.0	8.4	69.1	4.1	1.4	7.0	0.4	15.0
	ハンターバレー	29.5	8.0	72.7	4.5	1.6	9.3	0.3	11.2
	レミントン	28.4	9.9	71.9	4.5	1.5	8.2	0.4	13.0
	ワークワース	28.9	9.6	69.1	4.6	1.5	8.9	0.4	11.8
中国	大同	29.6	10.1	78.2	4.5	0.8	8.8	0.6	7.0
	南屯	28.4	8.0	83.0	5.2	1.6	9.8	0.5	16.0
カナダ	オーベットマーシュ	23.3	8.0	64.3	4.6	1.3	14.3	0.3	14.0
	コールバレー	26.1	11.3	69.7	4.7	0.9	13.1	0.1	10.7
インドネシア	サツイ	28.8	9.5	72.4	5.5	1.2	11.9	0.7	7.9
南アフリカ	エルメロ	27.8	7.6	72.0	4.4	1.7	7.9	0.6	12.9
	オブティマム	28.5	8.2	72.9	4.9	1.6	9.1	0.5	10.7
アメリカ	ピナクル	27.2	8.3	68.2	5.6	1.4	8.3	0.6	13.4
	プラトー	25.1	9.8	72.8	5.5	1.5	11.2	0.7	9.3

参照：電中研レビューNo.46

5-2 本システムの石炭火力発電所への適用による CO₂ ガス削減, エコブロック体生産シミュレーション

本節では, 実験及び石炭火力発電所の現状より得られたデータをもとに大容量・高濃度の CO₂ ガスを排出する石炭火力発電所へ本システムを適用した時の CO₂ ガス回収による削減量, 固定化による生石灰, 二水石膏及びゼオライトの消費量, エコブロック体生産量のシミュレーションを行い, 本システムの有効性を検討する。

5-2-1 ガス回収による CO₂ 削減量

七尾大田火力発電所から排出されるガス濃度は 0.1875kg/m³, 一方本実験における最大供給 CO₂ ガス濃度は 0.015kg/m³ であり, 高濃度におけるガス回収速度が未知である。そこで前報のガス回収速度をもとに高ガス濃度における回収速度を近似式を用いて算出する。

それぞれのガス濃度 C_{gin} に対するガス回収速度 M_g は,

$$M_g = 190 \times 10^{-9} [C_{gin} = 0.015 \text{kg/m}^3]$$

$$M_g = 60 \times 10^{-9} [C_{gin} = 0.005 \text{kg/m}^3]$$

であるので, 2次式により近似すると,

$$M_g = 66 \times 10^{-6} \times C_{gin}^2 + 11.6 \times 10^{-6} \times C_{gin} \quad (5-8)$$

となりここへ七尾大田火力発電所におけるガス濃度 $C_{gin}=0.1875\text{kg/m}^3$ を代入すると,

$$\begin{aligned} & 66 \times 10^{-6} \times 0.1875^2 + 11.6 \times 10^{-6} \times 0.1875 \\ & = 4495.3 \times 10^{-9} \left[\frac{\text{kg} \cdot \text{CO}_2}{\text{s}} \right] = 4413.5 \times 10^{-6} \left[\frac{\text{kg} \cdot \text{C}}{\text{h}} \right] \end{aligned} \quad (5-9)$$

となる。

前報における供給ゼオライト速度 $M_z=22.68 \text{ kg-Zeolite/h}$ に対して七尾大田石炭火力発電所から排出されるフライアッシュが 100% ゼオライトへ転換され, 全て供給 ($M_z=34.4 \times 10^3 \text{ kg-Zeolite/h}$) されたとすると実機におけるガス回収速度 M_g は次式より算出される。

$$\frac{4413.5 \times 10^{-6} \times 34.4 \times 10^3}{22.68 \times 10^{-3}} = 6674.8 \left[\frac{\text{kg} \cdot \text{C}}{\text{h}} \right] \quad (5-10)$$

式(5-7), (5-10) より実機におけるガス回収効率 η は次式から算出される。

$$\eta = \frac{6674.8}{175.5 \times 10^3} = 3.8[\%] \tag{5-11}$$

世界の石炭火力発電所から排出される CO₂ ガスは、向こう 60 年間の推測として 23 億 t-C/year と見積もられており、本システム適用によって石炭火力発電所から 9200 万 t-C/year の削減効果が算出される。

さらに、図 5-5 に示すように人為排出量 63 億トン-C/年から自然吸収量 31 億トン-C/年を差し引いた 32 億トン-C/年の CO₂ ガス増加における集中発生源は 8 億トン-C/年となり、本システムの適用によって 0.38ppm/year の増加勾配に対しては次式、

$$0.38 \times \frac{3.8}{100} = 0.015 \tag{5-12}$$

より Δ0.015ppm/year 勾配が低下することが示される。

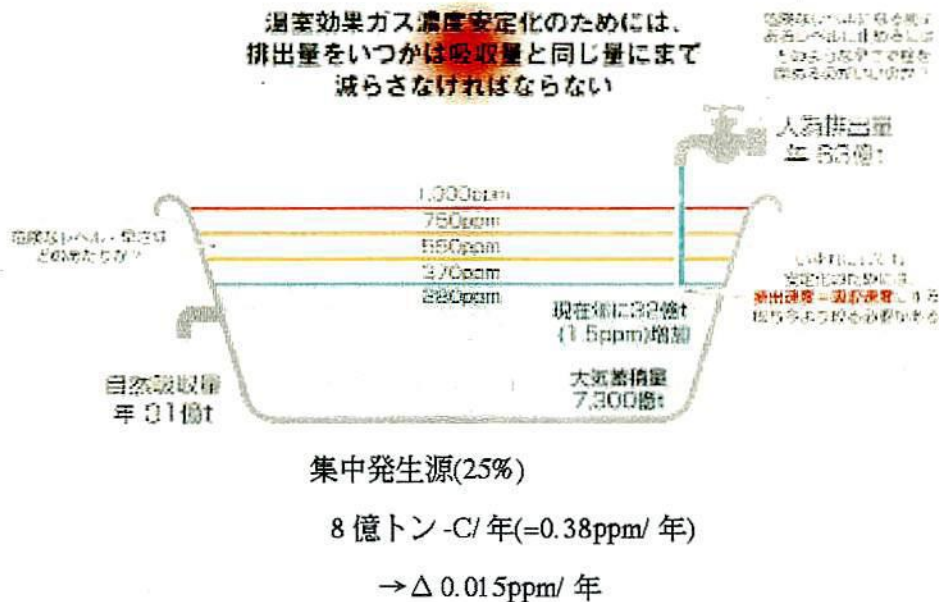


図 5-5 温室効果ガス削減効果

5-2-2 エコブロック体生産量及びエコブロック体形成によるガス削減効果

前節で求められた生石灰，二水石膏，ゼオライト，ガス排出量のデータをもとにここではエコブロック体形生産量及び形成によるガス削減効果について検討する。

七尾大田石炭火力発電所より排出されるゼオライト 34.4 t-Zeolite/h を全てエコブロック体へ添加した時の生石灰，二水石膏及び水分の添加質量を算出する。

図 4-11 より、海水中における周囲環境に与える影響が低い 6Z-8C のエコブロック体形成に必要な二水石膏とゼオライトの質量比から、前述した式(3-14)，(3-16)より



$$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = A \cdot x \quad [x = 0 - 100 \text{ [wt\%]}] \quad (3-14)$$

$$\text{CaO} = A - A \cdot x \quad (3-15)$$

$$\text{Zeolite} = A \cdot y \quad [y = 0 - 100 \text{ [wt\%]}] \quad (3-16)$$

$$\frac{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{\text{Zeolite}} = \frac{0.8}{0.6} = \frac{x}{34.4}$$

$$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 34.4 \times \frac{0.8}{0.6} = 45.8 \left[\frac{\text{t} - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{\text{h}} \right] \quad (5-13)$$

さらに、式(3-14)、(3-15)より生石灰の添加質量は次式から算出した。

$$A = \frac{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{x} = \frac{45.8}{0.8} = 57.3 \left[\frac{\text{t}}{\text{h}} \right] \quad (5-14)$$

$$\text{CaO} = A - A \cdot x = 57.3 \times (1 - 0.8) = 11.5 \left[\frac{\text{t} - \text{CaO}}{\text{h}} \right] \quad (5-15)$$

添加水分質量は式(3-17)より算出した。

$$\frac{\text{Water}}{A(1+y)} = 66 \text{ [wt\%]} \quad (3-17)$$

$$\text{Water} = 0.66 \times 57.3 \times (1 + 0.6) = 60.5 \left[\frac{\text{t} - \text{H}_2\text{O}}{\text{h}} \right] \quad (5-16)$$

また、6Z-8Cの実験結果から推測すると添加生石灰質量に対して60wt%がエコブロック体形成時にCO₂ガスが反応するため、実機におけるエコブロック体形成で反応するCO₂量は次式となる。

$$\text{CO}_2 = 11.5 \times 0.6 = 6.9 \left[\frac{\text{t} - \text{CO}_2}{\text{h}} \right] = 1.8 \left[\frac{\text{t} - \text{C}}{\text{h}} \right] \quad (5-17)$$

同様にエコブロック体の質量経時変化は実験結果から推測すると、混連直後の全質量に対して97%であるので、1日あたり生産されるエコブロック体は次式より算出される。

$$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{Zeolite} + \text{Water} = 152.5 \left[\frac{\text{t}}{\text{h}} \right] \quad (5-18)$$

$$152.2 \times 0.97 = 147.6 \left[\frac{\text{t} - \text{Ecoblock}}{\text{h}} \right] \quad (5-8)$$

$$= 3543.3 \left[\frac{\text{t} - \text{Ecoblock}}{\text{day}} \right] \quad (5-8)'$$

以上より算出された生石灰、二水石膏、ゼオライト、水及び回収される量の石炭

火力発電所におけるシミュレーションを図 5-6 に示す。これより、石炭火力発電所から排出される産業廃棄物のフライアッシュによる CO₂ ガス回収、脱流装置から排出される二水石膏及び生石灰の添加量、エコブロック体の形成量がシミュレートされた。

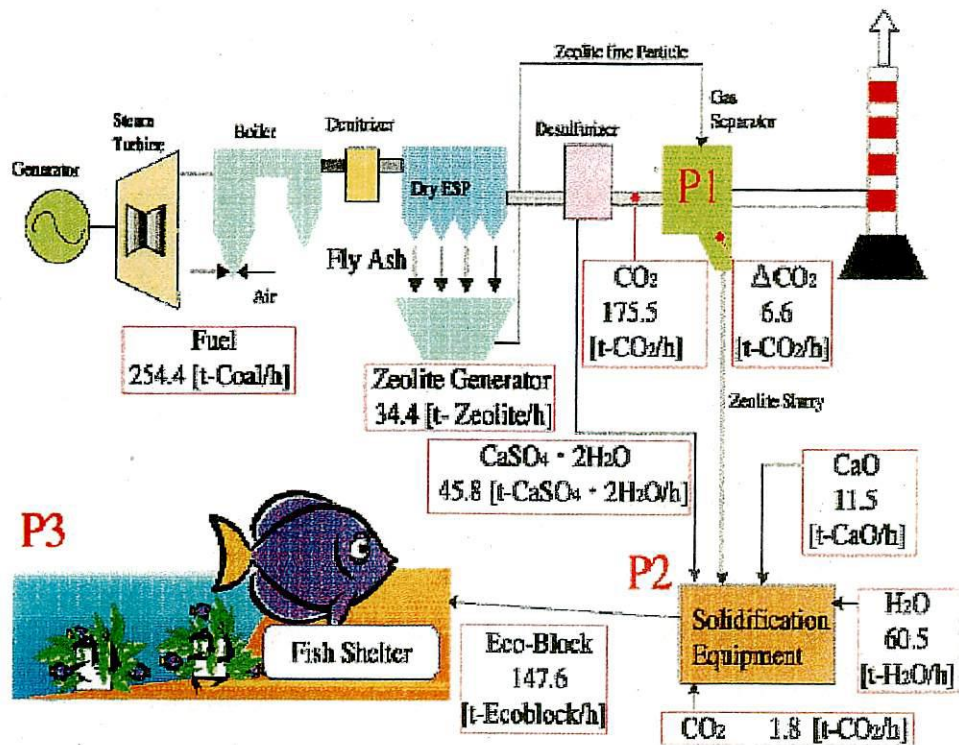


図 5-6 石炭火力発電所における CO₂ ガス回収とエコブロック体形成シミュレーション

以上の結果より、本システムの石炭火力発電所への適応について七尾大田火力発電所をモデル対象としてシミュレートした結果、CO₂ ガス回収、エコブロック体形成、温室効果ガスの増加勾配低下について有効性が示された。

6. まとめ

本研究は大量に排出される一次エネルギーの燃焼排ガスや、製鉄所・セメント工場からの排ガスなどを対象に、ゼオライト微粒子を核とした凝縮性気体のミスト化を利用したCO₂ガス回収法、生石灰、二水石膏を利用したエコブロック体形成及び海洋中に固定化する方式を提案し、固定化実験を行った。さらに、石炭火力発電所へ本システムを適応する事によるCO₂排出の低減効果とエネルギー源としての石炭の有効性(クリーンコールテクノロジー)についてシミュレーションを行い、以下の結論を得た。

- (1) ガス回収において、供給したゼオライト微粒子による総表面積を増加させる事によりガス回収速度の増加するが、供給過多となるとゼオライト微粒子同士の凝集が促進され粒子内の拡散距離の影響が増大するためにガス回収速度は頭打ちとなる。
- (2) ガス回収において、ゼオライト微粒子を核としたミスト生成によるガス回収法は、ゼオライト微粒子のみの乾式法と比較し約1オーダー以上の効率向上が見込める。
- (3) 本研究室における従来のガス回収技術と比較し、低凝縮速度、低蒸気濃度において高いガス回収率が得られることから、ゼオライトの高いガス吸着能が明らかである。
- (4) ガス回収によって回収された回収液を、生石灰、および二水石膏の水和発熱反応を利用して硬化させエコブロック体を形成する本システムにおけるCO₂固定化法は、二水石膏の水和反応遅延効果により温度上昇が大きく抑制されるため、水和発熱反応過程におけるゼオライトからのCO₂放出はなく、またブロック内部は炭酸カルシウムの膜で覆われるため、回収されたCO₂は完全にゼオライト細孔内に固定される。
- (5) 形成されたエコブロック体の質量経時変化が一定となる混練後14日経過において養生が完了する。とりわけ粒子寸法が大きい二水石膏の添加割合が高いエコブロック体程内部の空隙が多く水分除去が容易となる。
- (6) 本実験の水温、養生いずれの条件においても試験管底部に白い沈殿物の堆積が確認されたが、ブロック体形状はほぼ水没初期のまま維持された事から、CaCO₃を主成分とするエコブロック体は海水中においてその表面一部が初期

に溶解するものの、その後安定する挙動を示す。

- (7) 海水中 pH はピーク後、初期値へ漸近する傾向を示す事から海水中においてエコブロック体は極めて低アルカリ負荷であると言える。また、海水中 CO₂ 濃度はエコブロック体内部に CO₂ ガスが固定され CO₂ 濃度が増加しないばかりでなく海水中 CO₂ 濃度を減少させる。この事は、エコブロック体の海水中における固定化は CO₂ ガスの大量放出による海洋の酸性化を阻止及び海洋環境再生・海洋生態系を保全する効果が期待できる。
- (8) 北陸電力七尾大田火力発電所を例にシミュレーションを行った。同発電所での H15 年度データ (石炭 254.5t/h, フライアッシュ 34.36t/h, 二水石膏 5.47t/h, CO₂ ガス 175.8t-C/h) にもとづく計算結果は、ゼオライト (ZSM-5 SiO₂/Al₂O₃=72mol 比) 供給速度 Mz=34.36t/h において CO₂ 回収速度が 6.6t-C/h=6 万 t-C/year, CO₂ ガス回収率が 3.8%であり、全世界の石炭火力発電所による CO₂ 排出予測 (23 億 t-C/year) に対して 9200 万 t-C/year 回収が可能で、今後 1.5ppm/year の速度で増加すると見積もられている温室効果ガスに対しては△0.06ppm/year の削減効果が期待される。