

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19560199
 研究課題名（和文）環境保全技術としての二酸化炭素の回収固定体の形成と藻場造成への利用
 研究課題名（英文）Formation of collection fixation body of carbon dioxide as green technology and use to alga place creation
 研究代表者
 瀧本 昭（TAKIMOTO AKIRA）
 金沢大学・機械工学系・教授
 研究者番号：20019780

研究成果の概要（和文）：我が国の現在の持続可能な社会へのエネルギーと環境問題対策のシナリオとしては、石炭・天然ガスおよび原子力エネルギーから次世代の水素・再生可能エネルギーへの転換であり、それと同時にクリーン・コール・テクノロジーが重要なソフトランディングのキーテクノロジーとなる。化石燃料の発電所は世界のCO₂排出量の4分の1を占めており、民生とくに車などの小型移動体からの排出量削減より、大型集中発生源からの回収が現実的であり、帯水層貯留、炭層固定、海洋隔離などさまざまなCO₂分離回収貯留案の研究開発が進められているが、二次環境汚染、安全性さらにエネルギー評価（コスト）が実用化にむけた課題となっている。本研究は、以上の背景のもと低コスト・高効率でかつ低環境負荷のCO₂回収固定体（エコ・ブロック）の形成と海洋での魚礁としての藻場造成への利用の技術開発の基礎的知見を得たものである。

研究成果の概要（英文）：In present research, a new fixation method for the condensate including Zeolite fine particles with Carbon Dioxide gas was proposed for aimed the power station with using coal fuel, the steelworks and/or the cement plant as a concentrated and fixed CO₂ generation source. The condensate including Carbon Dioxide gas was solidified in eco-block of CaCO₃ economically by utilizing the chemical reaction heat, and the characteristics and effectiveness of eco-block in seawater was experimentally clarified to make use of fishing banks.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：熱工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：環境技術，熱工学，低炭素社会，海洋保全，エネルギー効率化

1. 研究開始当初の背景

21世紀、「持続可能な発展」に向けた地球環境対策技術は最重要課題であり、特に温暖化防止対策としての二酸化炭素固定化は、ロシアの批准により発効された京都議定書の実効のためにも、ステップワイズで、低コスト・低環境負荷の新しい技術の開発が急務である。また、環境保全技術と同時に石炭を中心としたエネルギー資源の確保と安定供給は100億人を乗せた宇宙船地球号の未来のために、今直ちに取りかからなければならない課題である。

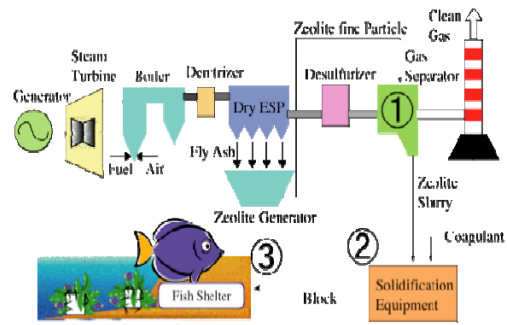
今日、地球温暖化の要因である二酸化炭素に対して、様々な分離回収から貯留までの技術(CCS: Carbon Dioxide Capture and Storage)について追究が行われ、経済的・生態学的・技術的な評価、影響予測モデルの構築などが行われている。しかし、これらの実験成果が判明するには壮大な時間を要し、未知定数が多い予測モデルでは解析精度に信頼性を期待することが難しく、低コストで効率的に回収固定そして貯留する新技術の早急な確立が求められている。

2. 研究の目的

本研究は、以上の観点から緊急度が高く経済的かつ確実性とその効果が期待できるポイントに的を絞り、石炭炊火力発電所を対象に、低コスト・高効率でかつ低環境負荷の二酸化炭素回収固定体の形成と海洋での魚礁としての藻場造成の技術開発を目指すものである。

3. 研究の方法

CO₂ ガス回収技術には物理吸着、膜分離法、化学吸収などがあり、CO₂ ガス処理技術としては海洋や地中へ隔離する方法が現在進められています。本研究では、石炭灰を活用した物理吸着によるガス分離回収と、その固化、そして海洋に固定するシステムを提案している。



CO₂回収・固定化と海洋再生システム

上図は本研究で提案したシステムの概要を示したものです。Part1では人工ゼオライトを湿式電気集塵機に再投入して二酸化炭素を吸着させ、凝縮液としてCO₂を回収する。次にPart2ではPart1で得られた二酸化炭素とゼオライト微粒子を含む回収液に凝固剤を加え固化し、二酸化炭素ガスを閉じこめたエコブロック体を成形する。Part3ではこの成形したエコブロック体は海中に魚礁として固定化する。本研究では、中でもPart2, Part3のCO₂固定、固定について実験的に追求し、さらに実際の石炭火力発電所への本システムの適応についてシミュレーションを行い評価したものです。

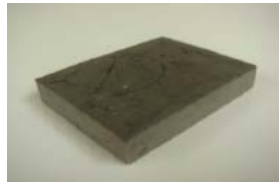
4. 研究成果

(1) エコブロック体によるCO₂固定

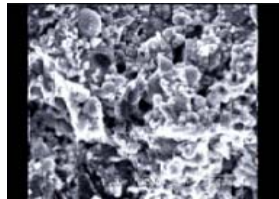
本研究では炭酸カルシウムによる固化とジオポリマーによる固化の2種類の手法を提案しました。炭酸カルシウムブロック体としてCO₂を固化する方法は、Part1のガス回収装置で二酸化炭素ガスを吸着・吸収したミスト化ゼオライト及び凝縮液に凝固剤として生石灰、緩和剤として二水石膏を添加することで、生石灰の消化反応により水酸化カルシウムが生成され、またその反応熱により徐々に水分が蒸発していきます。さらに生成された水酸化カルシウムは大気中及び凝縮液中より二酸化炭素を吸収し、炭酸カルシウムに変化し成形体として硬化させる方法です。本手法の特徴として、(1)水和反応熱を利用した省エネルギーな固化法であること、(2)石炭火力発電所に設置されている脱硫装置から得られる二水石膏の利用、加えて安価な生石灰の利用による低コストな固化法であること、さらに、(3)成形されるブロック体の主成分である炭酸カルシウムは中性・無害であることが挙げ

られます。問題点としては、ブロック体の強度が5N/mm²程度と強度不足であること、またこの手法で必要となる生石灰は、その製造過程で大量の二酸化炭素を排出するためその改善が必要となっています。

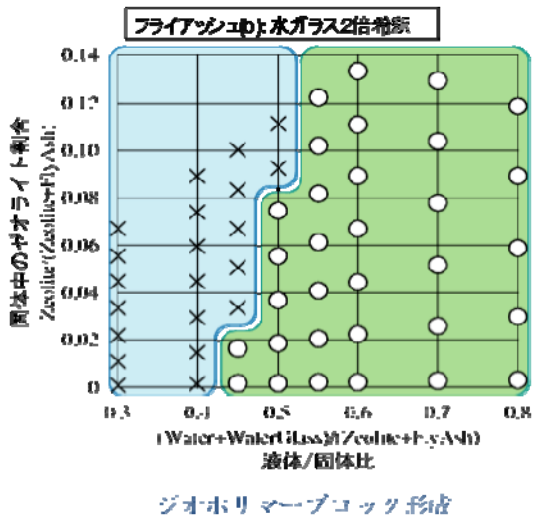
本研究では新たなCO₂固定法として、ジオポリマー法によるCO₂固定を提案している。ジオポリマーとは無機のケイ酸ポリマー（高分子材料）で、その作製法としては水ガラスと呼ばれるケイ酸ナ



形成ジオポリマー



多孔形状

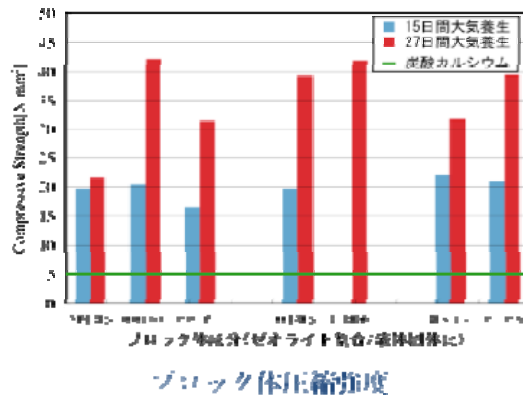
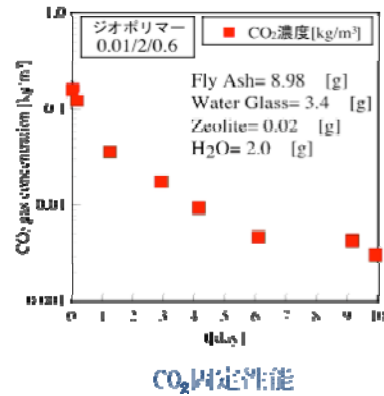


トリウム溶液にフィラーを加え硬化体を得るものである。本研究では水ガラスに活性フィラーとしてフライアッシュを用いたジオポリマー固定を行っている。本手法の特徴として、(1)石炭火力発電所からの廃棄物であるフライアッシュを有効に利用することができること、(2)硬化の際に焼成する必要がなく、常温での硬化が可能であること、(3)CO₂排出量はセメントの10%程度と言われており、低環境負荷で温暖化抑制につながること、(4)水ガラスは安価であるとともに、ガラス瓶からの製造も可能であり、資源の有効利用となることが挙げられます。

様々な添加割合で材料を混ぜ、養生を行ったものがこのブロック体写真となります。過度のフライアッシュ、ゼオライトを添加した場合、混合物中の水分が不足しペースト状にならず、

成形ができないものがあった。また、ゼオライトの多量の混入により、離型の際割れてしまうものもあり、これは本来ジオポリマー化には関係しない不活性フィラーのゼオライトがブロック体内で介在物となったことが原因と考えられる。

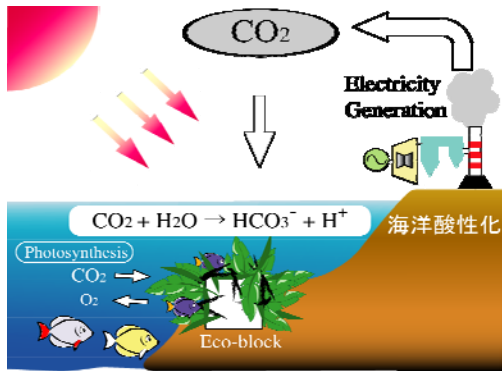
ジオポリマーブロック体のCO₂固定性能を下図に示す。その反応過程において目立ったCO₂濃度上昇が見られないことから、ジオポリマー反応によるCO₂の放出は無いことがうかがえる。



上図は、成形したジオポリマーブロック体の圧縮強度について示したものである。圧縮試験は所定の期間養生を行った後、各ブロック体成分につき3試験片の強度を測定し、その平均値を圧縮強度としました。成形後15日間大気養生を行ったブロック体では20N/mm²程度であったものが27日間の養生を行うことで40N/mm²と、大幅な強度向上が見られる。また、それぞれの材料添加による強度への影響としては、ゼオライト添加割合、液体固体比の増加とともに強度が向上しているブロック体も見られ、最適な材料混合割合が存在することが示唆された。

(2) CO₂ 固定と海洋再生

これは Part3 のエコブロック体による CO₂ 海洋固定化の概要を示したものです。



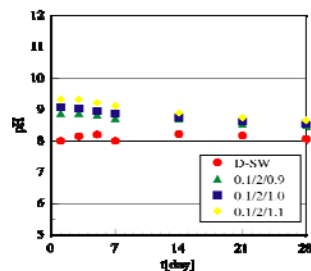
CO₂ を固定したエコブロック体は、魚礁として海中に固定することを考えている。エコブロック体表面に海藻が着生すると、光合成によって海水中 CO₂ が削減されると共に、CO₂ の大量放出・海洋への溶解によって引き起こされる海洋酸性化を防ぎ、海洋環境の再生化を図ることが期待されます。ここではジオポリマーブロック体の海水中での安定性について水中様相、海水への影響、(水中圧縮強度) について実験的に追究した。

ジオポリマーを 2 ヶ月以上養生した後 10mm 角に切り出し、海水を 15ml 入れた試験管内につり下げ、海水中でのブロック体様相の観察及び pH 値の経時変化を測定した。海水には測定値のばらつきを抑えるため、海洋深層海水の「原水」を使用している。ブロック体は水没初期に白色の溶け出しが確認されましたが、1 週間経過後に海水の交換を行ったところ、溶け出しはみられず、ブロック体形状が維持されることが確認された。次に、ブロック体が海水に与える影響を下図に示す。

ジオポリマーブロック体の水没により、pH8 だったものが 9.5 程度と若干の上昇が見られた。様相観察のとき

と同様、沈めてから 1 週間経過後に海水の入れ替えを行ったところ、pH が 8.5 程度と低アルカリな状態とすることができ、初期の溶け出し成分が pH 上昇の原因であったと考えられた。

大気中にて 15 日間養生を行ったブロック体をその後海水中に 12 日間沈め、その圧縮強度を



測定した。結果から、ブロック体の浸水により圧縮強度の低下が見られ、この要因としては、一つはブロック体の大気養生不足が考えられた。先ほどのブロック体質量経時変化、加えて圧縮強度の養生期間による伸びからわかる通り、養生 15 日と言うのはジオポリマーブロック体としてはまだ不完全な状態であり、水分の抜けきっていない状態で海水中へ沈めたために弱体化を引き起こしたと推測されます。2つ目にブロック体からの溶け出しによる影響が考えられます。様相観察ではブロック体表面からの溶け出しのみしか確認することができませんが、ブロック体内部でも起こっていることが考えられ、その溶け出し物質がブロック体内で介在物となり、強度低下を引き起こしたと考えられます。

最後に、実際に本システムを石炭火力発電所へ適用したときの CO₂ 回収効果について、北陸電力の七尾大田火力発電所を例にシミュレーションを行った結果としては七尾大田火力発電所の年間石炭消費量、フライアッシュ発生量、CO₂ ガス排出量に対する本システムの適用により回収量が求められた。また、製造されたジオポリマーブロック体をセメントブロック体と置き換えた場合、年間 136 万 t もの CO₂ 削減効果がえられ、地球温暖化抑制に大いに貢献すると期待されます。

(3) 結論

以上を総括して、高温湿り排ガスに含まれる CO₂ ガスの回収-固定化と海洋再生システムの開発を目的に、CO₂ ガス回収、エコブロック体形成及び海洋固定化、本システムの石炭火力発電所への適用をシミュレーションによる有効性が示された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

瀧本 昭 (TAKIMOTO AKIRA)
金沢大学・機械工学系・教授
研究者番号：20019780

(2) 研究分担者

多田 幸生 (TADA YUKIO)
金沢大学・機械工学系・准教授
研究者番号：20179708

大西 元 (ONISHI HAJIME)
金沢大学・機械工学系・助教
研究者番号：80334762

(3) 連携研究者

松田 理 (MATSUDA OSAMU)
石川工業高等専門学校・教授
研究者番号：10110157
(H19：研究分担者)

寺西 恒宣 (TERANISHI TSUNENOBU)
富山高等専門学校・教授
研究者番号：20141880
(H19：研究分担者)