

# 超臨界 CO<sub>2</sub> の吸着特性と石炭の細孔構造に関する実験的研究

環境システムコース エネルギー環境学分野

26651 田村 正篤

## 1. 序論

近年、温暖化の一時回避的な方法として、CO<sub>2</sub> 固定技術が注目されてきた。特に ECBMR(石炭層 CH<sub>4</sub> の増進回収技術)は、CO<sub>2</sub> 固定と CH<sub>4</sub> 回収を両立できるという点と、石炭層が世界の多くの国々に広く分布しているという点において注目されており、各国で活発に調査と研究が行われてきた。しかしながら、石炭への CO<sub>2</sub> 吸着脱着メカニズムは明瞭でない。特に、CO<sub>2</sub> の臨界点の近傍における石炭に対する吸着挙動に関するデータが不足しており、定まった見解が示されていない。CO<sub>2</sub> の炭層固定実施に向けた正確なシミュレーションおよび現場試験を行うために、様々な石炭に対する CO<sub>2</sub>・CH<sub>4</sub> の吸着特性に関する基礎的なデータは不可欠である[1]。

本研究はこうした背景をもとに、石炭に対する CO<sub>2</sub> の吸着脱着メカニズムの解明を目的とし、特に CO<sub>2</sub> の吸着特性と石炭の細孔構造の関連や、超臨界 CO<sub>2</sub> の石炭に対する吸着挙動、CH<sub>4</sub> と CO<sub>2</sub> の吸着能力の違いを観察するための実験を行い、データを解析し、理論的な考察を行った。

## 2. 試料

本研究で使用した吸着媒は、日本炭 2 種 (赤平炭・太平洋炭)、ヤルーン炭、マオケー炭、活性炭 (三菱化学カルゴン(株)製の粒状活性炭, CHQ) の計 5 種類である。実験に際し、石炭を粉碎し、篩にかけ、粒径が 38~75 $\mu$ m のものを使用した。これは、粒径を細かくすることによる吸着量の変化はなく、平衡到達所要時間が大幅に短縮されるという報告[2]に基づいている。試料は前処理として 107 で 3 時間真空にひき乾燥させ、その後 40 で 12 時間以上真空にひき揮発分を除去してから使用した。

Table 2 工業分析値

赤平炭は瀝青炭、太平洋炭は亜瀝青炭に分類され、ヤルーン炭は褐炭、マオケー炭は無煙炭に分類される。

比表面積及び細孔分布は吸着媒の吸着特性を決定する大きなファクターであることから、全ての試料に対して細孔分布測定を行った。測定には高速比表面積/細孔分布測定装置 ASAP2010(SHIMADZU)を使用した。石炭の細孔分布測定結果及び一部試料の工業分析値を Table 1, Table 2 に示す。

活性炭(CQH)の比表面積は 1180m<sup>2</sup>/g であり、石炭と比べて遥かに大きい。

Table 1 細孔分布測定結果(N<sub>2</sub> 吸着法)

	比表面積[m <sup>2</sup> /g]	全細孔容積[cm <sup>3</sup> /g]	平均細孔径[Å]
赤平炭	0.3608	0.00163	172.2415
太平洋炭	0.1417	0.000143	31.4469
ヤルーン炭	2.7180	0.011866	158.0437
マオケー炭	5.8640	0.004526	30.1882

Sample	Contents	Value	unit	Standard
赤平炭	発熱量	7930	(kcal/kg)	気乾
	水分	0.70	(wt%)	気乾
	灰分	1.82	(wt%)	気乾
	揮発分	41.57	(wt%)	気乾
	固定炭素	55.91	(wt%)	気乾
	全硫黄	0.39	(wt%)	無水
太平洋炭	発熱量	7160	(kcal/kg)	気乾
	水分	1.44	(wt%)	気乾
	灰分	6.44	(wt%)	気乾
	揮発分	49.20	(wt%)	気乾
	固定炭素	42.92	(wt%)	気乾
	全硫黄	0.16	(wt%)	無水
ヤルーン炭	発熱量	3651	(kcal/kg)	気乾
	水分	37.10	(wt%)	気乾
	灰分	0.72	(wt%)	気乾
	揮発分	34.28	(wt%)	気乾
	固定炭素	27.90	(wt%)	気乾
	全硫黄	0.096	(wt%)	気乾

### 3. 実験装置

吸着量測定は定容法を用いた。

実験装置の概略図を Fig.1 に示す。

昨年度製作された吸着測定装置[3]を大幅に改良し、より精度の高い測定を可能にした。

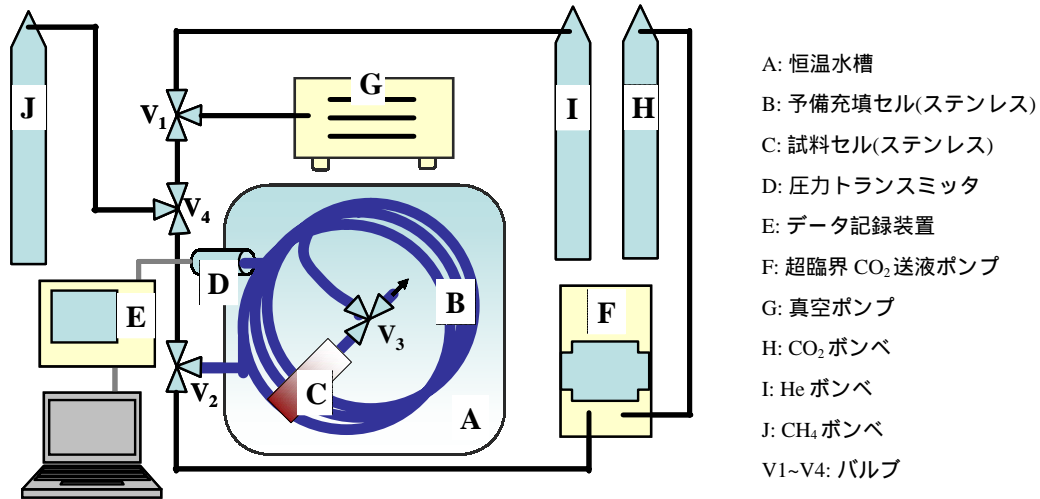


Fig.1 実験装置概略図

### 4. 実験方法

#### 4.1 吸着実験

まず、試料セルと予備充填セルの空体積を、CO<sub>2</sub> を用いて測定した。次に、試料をセットし、石炭に吸着されにくい He を用いて試料セルの死容積を算出した。

容積内の圧力変化から、吸着前後のガス分子数の変化を計算することにより吸着量を求め、圧力範囲 1~11MPa における吸着等温線を作成した。1 時間以上放置しても、 $5 \times 10^{-3}$ MPa の変化がなくなった圧力を平衡圧とした。

すべての測定において水槽温度を 40 に設定した。

CO<sub>2</sub> 密度を求めるにあたって、様々な状態方程式が提案されているが、本研究では R.Span and W.Wagner の状態方程式を用い、標準状態での表面過剰量を算出した。また、CH<sub>4</sub> 吸着実験においては、50MPa まで適用可能な Redlich-Kwong 式を用いた。

#### 4.2 石炭の超臨界 CO<sub>2</sub> 処理

まず、試料セルに石炭試料を入れ、CO<sub>2</sub> 吸着実験を行う。次に、試料セル内を 40・10MPa の超臨界 CO<sub>2</sub> 雰囲気にし、石炭試料を 12 時間以上放置し、処理した。その後再び真空に 12 時間以上引き、石炭に吸着した CO<sub>2</sub> を脱着させる。そして再び CO<sub>2</sub> 吸着実験を行い、超臨界 CO<sub>2</sub> 処理による吸着量の変化を観察した。

## 5. 結果及び考察

### CO<sub>2</sub> 吸着等温線

Fig.2 に各種石炭，Fig.3 に活性炭の吸着等温線を示す。

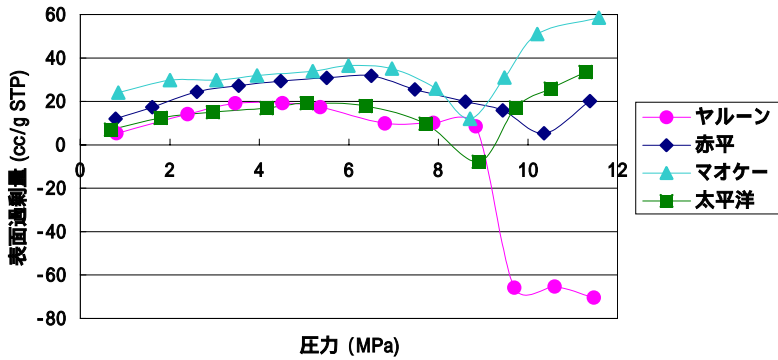


Fig.2 各種石炭の吸着等温線

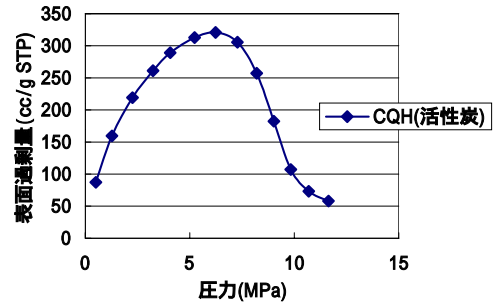


Fig.3 活性炭の吸着等温線

- ・比表面積が石炭に比べ 200 倍以上大きい活性炭の方が，明らかに CO<sub>2</sub> を多く吸着した。
- ・平均細孔径の大きさが近く，比較的細孔分布が似ているマオケー炭と太平洋炭の吸着等温線は類似した形を示した。太平洋炭に比べ，マオケー炭の方が比表面積が大きいため全体的に吸着量が多くなったと考えられる。
- ・ヤルーン炭が 9MPa 以降急激に負の吸着量を示した理由として，水分の残存が考えられる。ヤルーン炭は褐炭に分類され，他のサンプルに比べ非常に多くの水分を含んでいたため，他のサンプルと同様の乾燥方法では十分に乾燥しきれなかったと考えられる。

### 吸着・脱着曲線

Fig.4 に太平洋炭 Fig.5 に活性炭の吸着・脱着等温線を示す。

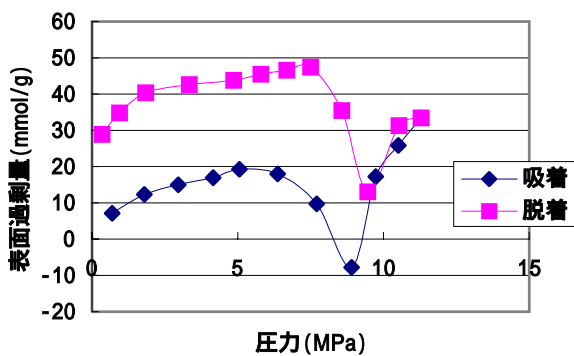


Fig.4 太平洋炭の吸着・脱着等温線

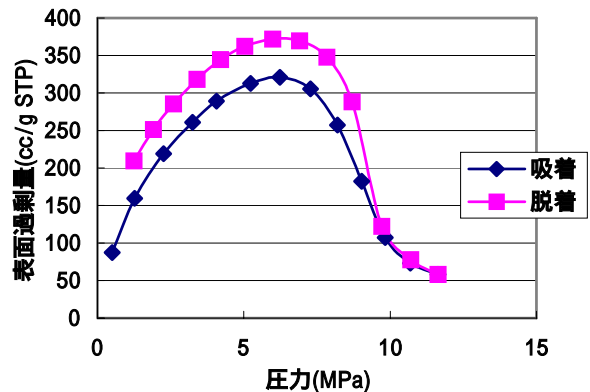


Fig.5 活性炭の吸着・脱着等温線

- ・2つの結果を比較すると，太平洋炭の方が吸着した CO<sub>2</sub> を保持する能力が優れていると考えられる。その原因として，太平洋炭の細孔がインクつぼ型であること 超臨界 CO<sub>2</sub> によって孔隙破壊が生じ，吸着量が増加したこと等が考えられる。

## 石炭の超臨界処理による吸着特性の変化

Fig.6 に太平洋炭, Fig.7 に赤平炭を用いた超臨界 CO<sub>2</sub> 処理前後の吸着等温線を示す.

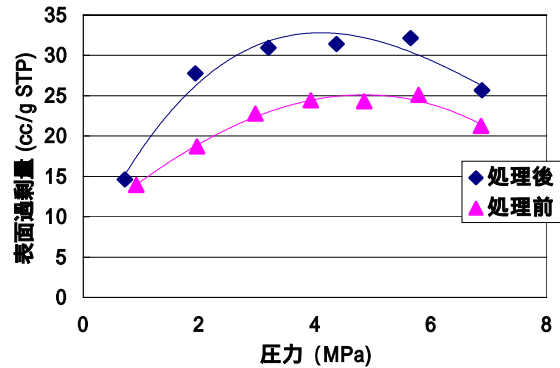
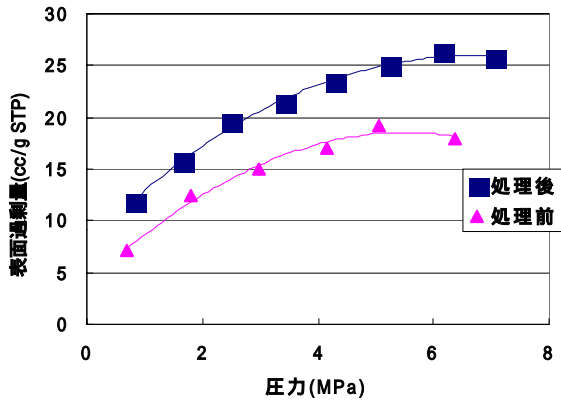


Fig.6 超臨界 CO<sub>2</sub> 処理前後の吸着量(太平洋炭)

Fig.7 超臨界 CO<sub>2</sub> 処理前後の吸着量(赤平炭)

- ・ 超臨界 CO<sub>2</sub> 処理前後において吸着量の増加が見られた. その原因として, 石炭の収縮に伴う構造変化が起こっているものと考えられる.

## CH<sub>4</sub> 吸着能力

Fig.8 に活性炭 Fig.9 にマオケー炭に対する CO<sub>2</sub> 及び CH<sub>4</sub> の吸着等温線を示す.

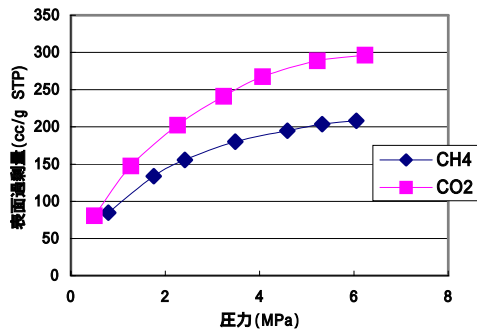


Fig.8 CO<sub>2</sub>・CH<sub>4</sub> 吸着等温線(活性炭)

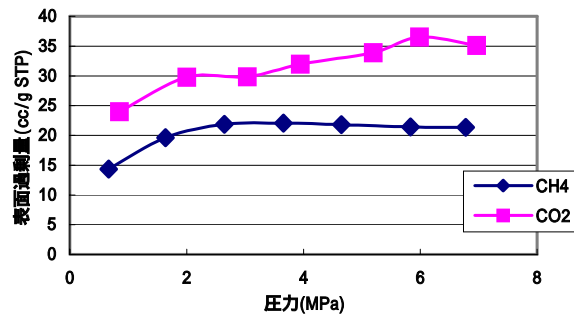


Fig.9 CO<sub>2</sub>・CH<sub>4</sub> 吸着等温線(マオケー炭)

- ・ 同圧における CO<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> の吸着量の比が 2:1 であるとする報告があるが, 本研究の実験結果においては, 必ずしもその比は一定ではなく, 炭種によって異なる結果となった.

## 6. 結論

石炭の細孔構造と CO<sub>2</sub> 吸着特性との関連性が示唆された. ミクロ孔が多く石炭化の進んだ乾燥した石炭が, CO<sub>2</sub> 固定に有利であると考えられる. 超臨界 CO<sub>2</sub> の注入は石炭内部の構造変化を促し, 吸着量の増加に繋がると考えられる.

- 【参考文献】
- [1] CO<sub>2</sub> の炭層固定化技術に関する基礎調査, 新エネルギー・産業技術総合開発機構, (2002)
  - [2] 2<sup>nd</sup> International Workshop CO<sub>2</sub> 炭層固定化に関連する諸研究 PROCEEDINGS (2003)
  - [3] 土野春菜 東京大学大学院新領域創成科学研究科修士論文 (2003)