

## 高压水熱反応による蛇紋岩への二酸化炭素高速固定化法の開発

研究代表者 宇都宮大学 大学院工学研究科 准教授 佐藤 剛史

### 1. 緒言

温室効果ガス排出抑制に対する意識が世界的に高まり、CCUS(Carbon dioxide utilization and storage)に関する具体的な動きが加速している。国連気候変動に関する政府間パネル(Intergovernmental Panel on Climate Change)は、2018年10月に世界の気温上昇を1.5℃未満に抑制すべく2050年前後に正味排出ゼロとする例を示している。<sup>[1]</sup>このような目標を達成するためには、温室効果ガス排出抑制に向けたCO<sub>2</sub>固定化技術の開発が急務である。

一般に、鉄鋼業のようなCO<sub>2</sub>を多く排出するエネルギー多消費型のプロセスでは、運転条件が数百度以上の高温であることが多い。そのため、200～400℃程度の廃熱を利用したCO<sub>2</sub>固定化手法は有力なCO<sub>2</sub>回収プロセスとなりうる。天然に広く分布する蛇紋岩(Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>)層に二酸化炭素を注入すると、地中の水が関与して年単位の長期間にてCO<sub>2</sub>と反応しMagnesite(MgCO<sub>3</sub>)等として固定化されることが知られている。

本固定化を高温の水熱条件で行うことで反応の高速化が期待できる。O'Connorら<sup>[2]</sup>は、加熱処理した蛇紋岩を155℃、CO<sub>2</sub>導入圧力18.7MPaの水熱条件にてNaHCO<sub>3</sub>とNaCl存在下にて処理することで、固体基準にて78%の炭素化率を得ている。Wolfら<sup>[3]</sup>は、CO<sub>2</sub>導入圧力15MPaにて加熱処理した蛇紋岩の水熱炭素化を行い、150℃以上にてMgCO<sub>3</sub>が生成することを見出した。Schulzeら<sup>[4]</sup>は、155℃、CO<sub>2</sub>導入圧力15.9MPaにて加熱処理した蛇紋岩の水熱炭素化を行い、Mgの溶出が律速過程であることを報告している。Farhangら<sup>[5]</sup>は、最高185℃、CO<sub>2</sub>導入圧力14MPaにてNaHCO<sub>3</sub>存在下にて加熱処理した蛇紋岩の水熱炭素化を行い、MgはHydromagnesite(Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O)の生成を経てMgCO<sub>3</sub>となることを示している。水熱条件にてCO<sub>2</sub>を蛇紋岩と反応させて速やかにMgCO<sub>3</sub>を得るプロセスが実現すれば、CO<sub>2</sub>の固定化のみならずCO<sub>2</sub>を各種材料として有用なMgCO<sub>3</sub>へ変換して利用する可能性も広がる。ここで、蛇紋岩へのCO<sub>2</sub>固定化は蛇紋岩から水中へのMgイオンの溶出、溶出したMgへ

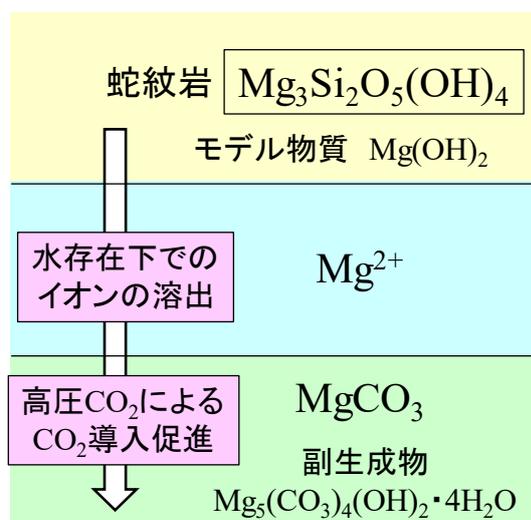


図1 蛇紋岩へのCO<sub>2</sub>固定化過程

の CO<sub>2</sub> 由来種の反応にて進行するため、温度や溶液 pH 等の反応条件が重要である。しかし、現在のところこれらの反応条件と CO<sub>2</sub> 固定化の進行度を体系的に整理した例はない。

本研究では、蛇紋岩と CO<sub>2</sub> を水熱条件で反応させ、MgCO<sub>3</sub> とする CO<sub>2</sub> 固定化を行う。まず、蛇紋岩モデル物質である Mg(OH)<sub>2</sub> を用いて、MgCO<sub>3</sub> 合成時における反応温度や溶媒の影響を評価する。次に、実際の蛇紋岩を用いて反応温度や pH の影響を評価し、蛇紋岩の固定化速度を算出する。さらに、反応系の平衡推算も行うことで、反応機構についても議論する。

## 2. 実験方法

### 2.1 Mg(OH)<sub>2</sub> への CO<sub>2</sub> 固定化実験

実験にはチタン合金製の高圧用回分式反応器(図 2)を用いた。反応管内部は内径 1.0 cm、長さ 12.7 cm であり、内容積 10 cm<sup>3</sup> である。CO<sub>2</sub> 導入のため、反応器に高圧用ストップバルブを接続した。ポンペ圧である飽和蒸気圧(20 °Cにて約 5.7 MPa)以上の液体 CO<sub>2</sub> を導入する場合には、高圧二酸化炭素供給用のポンプを用いて CO<sub>2</sub> を加圧供給した。反応器内



図 2 高圧用反応器

に Mg(OH)<sub>2</sub> 粉末 0.2 g、各種溶媒 5.0 g を仕込み、CO<sub>2</sub> を 0.1~10 MPa にて導入して密閉した。溶媒には水, Ethanol, Methanol, Toluene, Methylcyclohexane を用いた。仕込み pH を変更する実験では、pH 1, 2, 3 には所定濃度の HNO<sub>3</sub> aq. を、pH5.8 には蒸留水を、pH11,12,13 には所定濃度の NaOH aq. を用いた。その後、反応温度に設定したサンドバスに反応器を投入し、2 時間反応させた。反応器を水冷し反応を終了させた後、吸引濾過により固液分離した。

### 2.2 蛇紋岩への CO<sub>2</sub> 固定化実験

試料として 630 °C、2 時間にて熱処理をした蛇紋岩を用いた。XRF による元素組成測定、XRD による結晶相同定、TG 分析により蛇紋岩は Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> · 0.16Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 0.11CaO · 0.1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で表され、主成分が Antigorite(Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>)であることを確認している。実験装置と方法は 2.1 とほぼ同様である。反応器内には、水 5 g に加えて蛇紋岩 0.38 g を仕込み、CO<sub>2</sub> を 7.1 MPa 導入した。

### 2.3 評価方法

回収した固体を 60 °C のオーブンにて 1 日以上乾燥させ秤量し、XRD 測定にて結晶相を、窒素気流下の TG-DTA 分析における各化合物に対応する温度域での重量減少量

から CO<sub>2</sub> 固定量を評価した。ここで、炭素固定化は Mg に結合する形で行われることから、炭素化物収率は試料中の Mg [mol] に対する CO<sub>2</sub> 固定化化合物中の Mg [mol] と定義した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 Mg(OH)<sub>2</sub> への炭素固定

溶媒を水とし、CO<sub>2</sub> 仕込み圧力 7.1 MPa, 反応時間 2 時間において反応温度の影響を評価した。図 3 に、各反応温度における XRD チャートを示す。150 °C 以下の低温域では反応物の Mg(OH)<sub>2</sub> に加え Hydromagnesite (Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) のピークが存在するのに対し、200 °C 以上の高温領域では Magnesite (MgCO<sub>3</sub>) のみのピークが存在しており、MgCO<sub>3</sub> の生成は高温域で促進されていた。

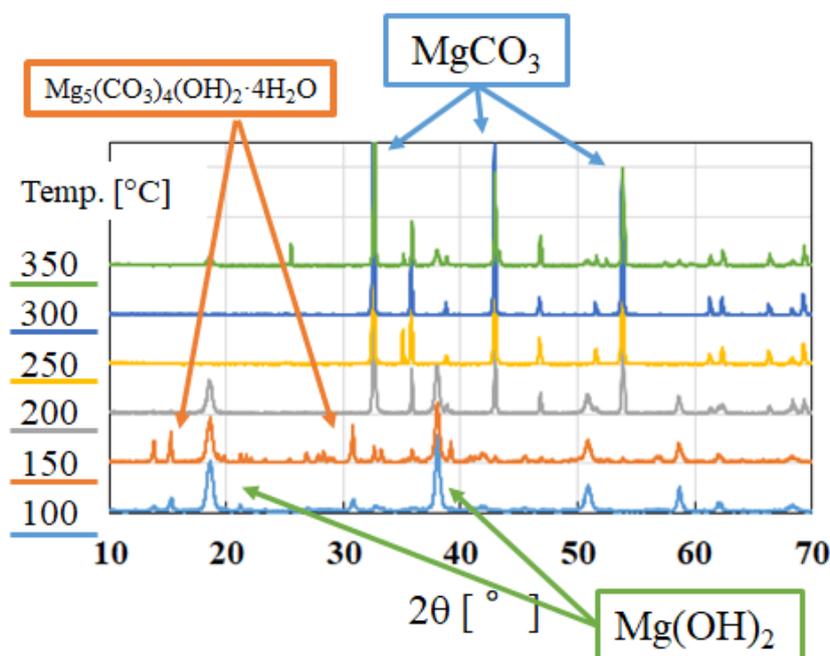


図 3 Mg(OH)<sub>2</sub> への炭素固定化における各反応温度での XRD チャート(水中, CO<sub>2</sub> 7.1 MPa, 2 h)

図 4 に、各温度における炭素化物収率を示す。150 °C 以下では、Hydromagnesite もしくは Hydromagnesite と Magnesite の両方が存在するのに対し、200 °C 以上では炭素化物として MgCO<sub>3</sub> のみが存在し、250 °C 以上にて Mg(OH)<sub>2</sub> のほぼ全てが MgCO<sub>3</sub> に変化することがわかった。

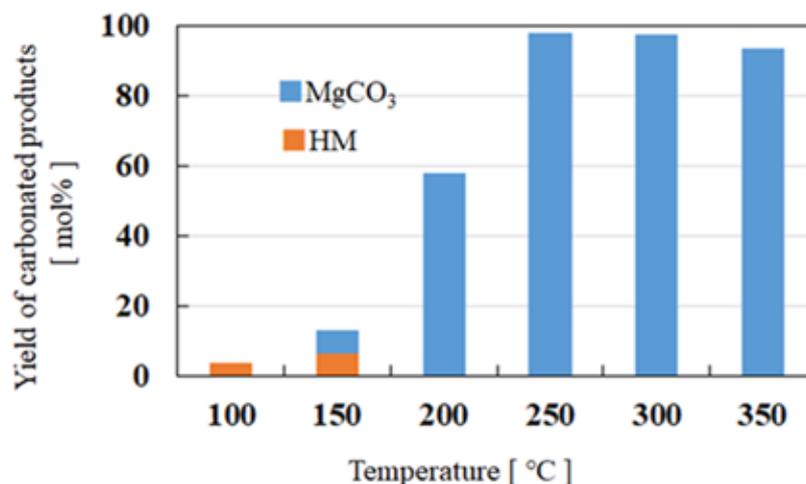


図 4 Mg(OH)<sub>2</sub> への炭素固定化における各反応温度での炭素化物収率(水中, CO<sub>2</sub> 7.1 MPa, 2 h)

次に、溶媒を水とし、350 °C、反応時間 2 時間にて CO<sub>2</sub> 仕込み圧力と炭素化物収率の関係の評価したところ、仕込み圧力が気体 CO<sub>2</sub> に相当する場合には炭素化物収率が 10%未満で、仕込み圧力を 8 MPa 以上として CO<sub>2</sub> を液体として仕込んだ場合に、炭素化物収率が 30%以上となった。CO<sub>2</sub> 密度は、20 °C での飽和蒸気圧 5.7 MPa において、気相で 0.19 g/cm<sup>3</sup>、液相で 0.77 g/cm<sup>3</sup> であり、液相の方が仕込み量が多い。このことは、炭素固定化において反応場に存在する CO<sub>2</sub> 量が重要であることを示している。

さらに、CO<sub>2</sub> 仕込み圧力 7.1 MPa, 350 °C、反応時間 2 時間にて各種溶媒中での CO<sub>2</sub> 固定化反応を行った。表 1 に、各種溶媒中における炭素化物収率を示す。本条件下では炭素化物

物は全て MgCO<sub>3</sub> であった。表中に各溶媒の常温における比誘電率を示す。一般に、誘電率が高い溶媒ほど極性が高く、イオンがより安定的に存在可能となる。

実験結果では、高い誘電率を有する極性が高い溶媒ほど CO<sub>2</sub> 固定化反応が促進されていることから、CO<sub>2</sub> 固定化にはイオンが存在しやすい高い溶媒極性が必要であることがわかる。

図 5 に、溶媒を水とし、350 °C、CO<sub>2</sub> 仕込み圧力 7.1 MPa, 反応時間 2 時間におけ

表1 Mg(OH)<sub>2</sub>への炭素固定化における各種溶媒中での炭素化物収率(CO<sub>2</sub> 7.1 MPa, 350 °C, 2 h)

溶媒	炭素化物収率 [mol%]	比誘電率
Methylcyclohexane	4.5	2.1
Toluene	5.7	2.4
Ethanol	82.9	24.5
Methanol	85.2	32.7
水	90.4	80.1

る仕込み溶液 pH と炭素化物収率の関係を示す。ここでの炭素化物は全て  $\text{MgCO}_3$  であった。pH 上昇により  $\text{MgCO}_3$  収率も増大しており、炭素化物の生成には塩基性条件が有利であることがわかった。

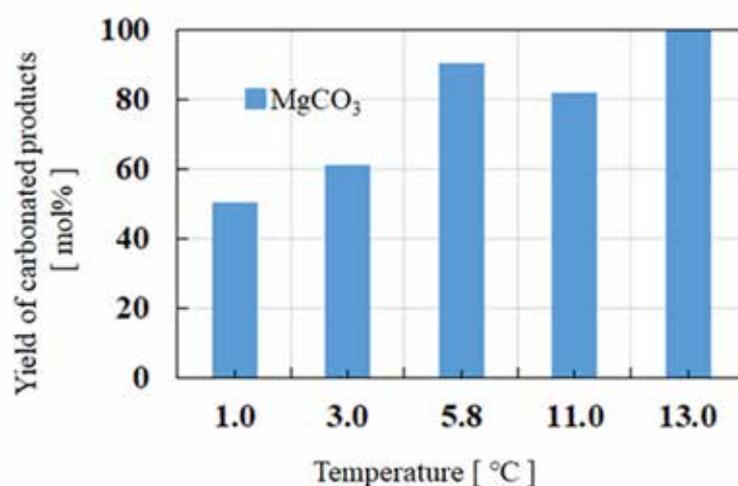


図 5  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  への炭素固定化における pH と炭素化物収率の関係(水中,  $\text{CO}_2$  7.1 MPa, 350 °C, 2 h)

### 3.2 蛇紋岩への炭素固定

図 6 に、 $\text{CO}_2$  仕込み圧力 7.1 MPa, 反応時間 6 時間における各反応温度での XRD チャートを示す。全温度域について、試料である Antigorite のピークが強く出現してい

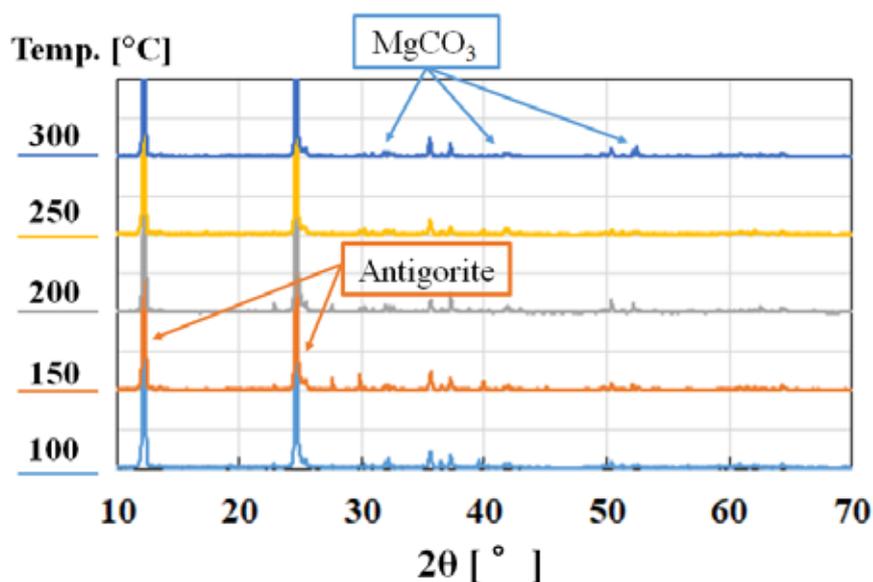


図 6 蛇紋岩への炭素固定化における各反応温度での XRD チャート( $\text{CO}_2$  7.1 MPa, 2 h)

る。また、炭素化物として  $\text{MgCO}_3$  由来のピークが高温域でわずかに存在しており、Hydromagnesite 由来のピークは確認できなかった。

図 7 に、各反応温度における炭素化物収率を示す。TG 分析での炭素化物は  $\text{MgCO}_3$  のみであった。炭素化物収率は温度上昇により増大し、300 °C において若干減少していた。

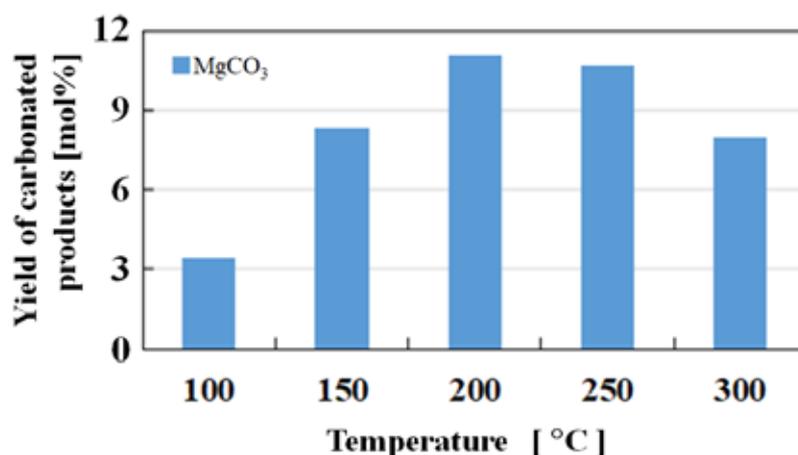


図 7 蛇紋岩への炭素固定化における各反応温度での炭素化物収率( $\text{CO}_2$  7.1 MPa, 6 h)

ここで、炭素化の進行速度を評価した。図 8 に、 $\text{CO}_2$  仕込み圧力 7.1 MPa, 300 °C における  $\text{MgCO}_3$  収率の計時変化を示す。本条件下では炭素化物が  $\text{MgCO}_3$  のみであり、 $\text{MgCO}_3$  収率は炭素化物収率を表している。 $\text{MgCO}_3$  収率は、反応初期において急激に増大し、その後緩やかに増大している。これは、反応初期には蛇紋岩粒子表面の Mg が溶出し、その後は蛇紋岩内部の Mg が徐々に溶出することで反応が進行することを示唆している。反応時間 48 時間にて Magnesite 収率は 21%であり、反応は時間オーダーで進行していた。

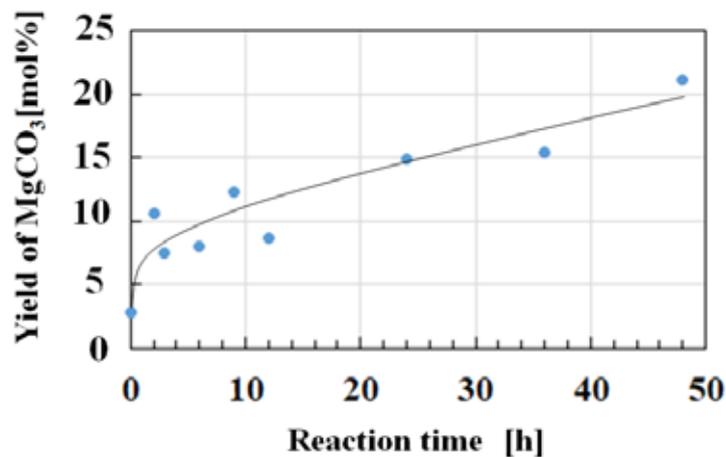


図 8 蛇紋岩への炭素固定化における  $\text{MgCO}_3$  収率の計時変化( $\text{CO}_2$  7.1 MPa, 300 °C)

次に、仕込み pH と炭素化物収率の関係を評価した。図 9 に、 $\text{CO}_2$  仕込み圧力 7.1 MPa, 300 °C、反応時間 6 時間における仕込み pH と  $\text{MgCO}_3$  収率の関係を示す。ここでの炭素化物は  $\text{MgCO}_3$  のみであった。 $\text{MgCO}_3$  収率は、低 pH 域で最大となり、pH 上昇により減少し高 pH 域では pH 上昇により増大していた。このように、炭素化物収率は pH に対して極小値を有していた。

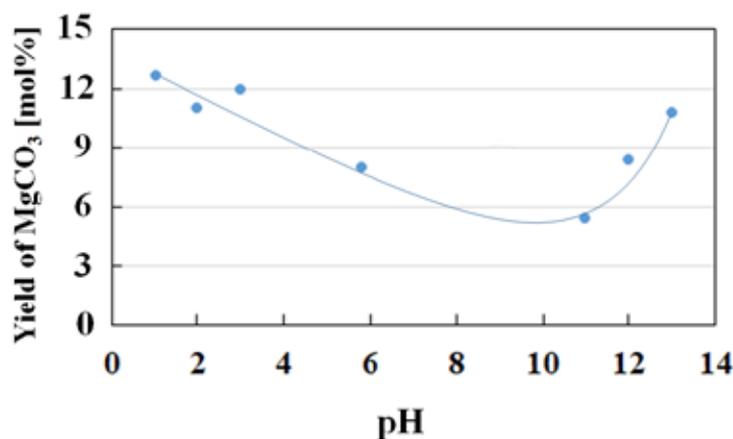


図 9 蛇紋岩への炭素固定化における pH と  $\text{MgCO}_3$  収率の関係( $\text{CO}_2$  7.1 MPa, 300°C, 6 h)

### 3.3 反応平衡推算

平衡推算ソフト PHREEQC を用いて、反応系を想定した平衡推算を行った。データ

ベースとして、現在最も活発に開発されている地球科学コードである EQ3/6 内のデータベースで、基本的に 300 °C までの推算が可能である Ilnl を用いた。蛇紋岩への CO<sub>2</sub> 固定化に関する計算では、系内に 1 kg の水と 1 L の気相が常に存在し、気相の CO<sub>2</sub> と水の温度-圧力-密度は Peng-Robinson 状態方程式に従うものと仮定した。さらに、気相の初期組成として 7.1 MPa に相当する CO<sub>2</sub> が存在し、固相として蛇紋岩に対応する鉱物が実験相当量存在するものとした。

ここで、各温度における安定化学種を計算した。図 10 に、CO<sub>2</sub> 仕込み圧力 7.1 MPa における固相化学種の平衡組成を示す。固体成分としては、Magnesite(MgCO<sub>3</sub>)と Quartz(SiO<sub>4</sub>)が安定であった。さらに、Magnesite は高温ほど安定に存在することと、Quartz は低温ほど安定であることがわかった。

図 11 に、主要液相化学種の平衡組成を示す。溶存 CO<sub>2</sub> 濃度が最も高く、温度上昇により増大した。次に、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, MgHCO<sub>3</sub><sup>+</sup> の濃度が高く、これらは温度上昇により低下した。さらにこれらの化学種よりは低濃度であるものの、溶存 MgCO<sub>3</sub> や CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> も存在しており、これら化学種の濃度は温度上昇により低下した。

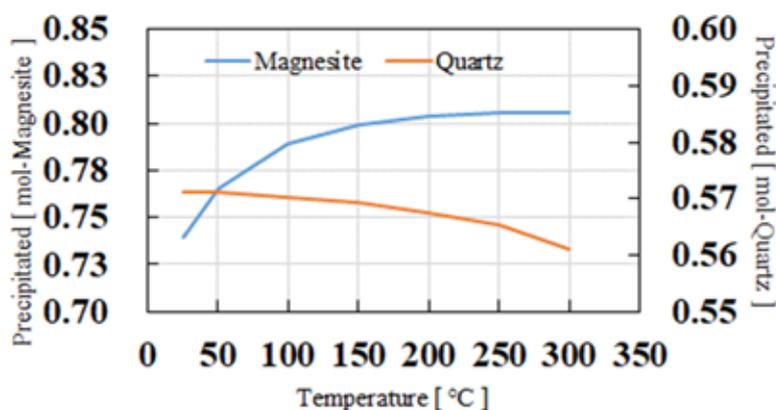


図 10 固相化学種の平衡組成(CO<sub>2</sub> 7.1 MPa)

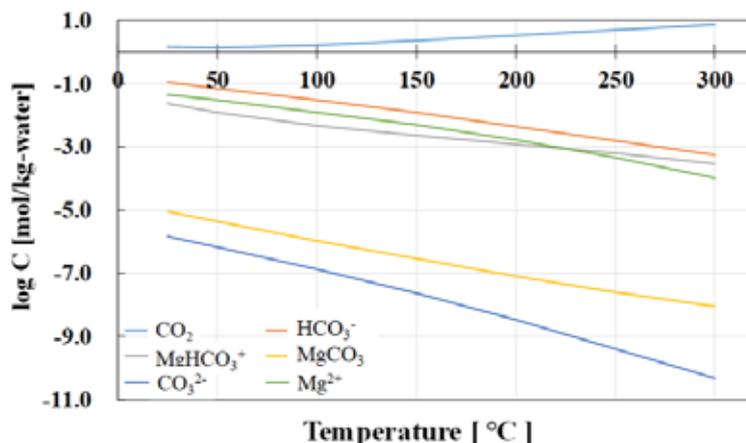
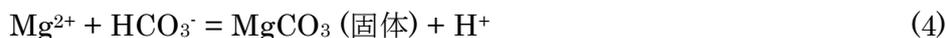


図 11 主要液相化学種の平衡組成(CO<sub>2</sub> 7.1 MPa)

反応がこれらの化学種間で生じると仮定すると、主要反応式は(1)~(4)式になるものと推定できる。



これら反応式を含めた全体の反応機構を図 12 に示す。蛇紋岩中の Mg は、(1)式の反応により、H<sup>+</sup>の作用により溶解して Mg<sup>2+</sup>として水中に溶出する。一方、気相の CO<sub>2</sub>の一部は飽和溶解量だけ水中に溶解する。水に溶解した CO<sub>2</sub>は、(2)式による水との平衡反応により HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>と H<sup>+</sup>となる。さらに、水溶液中の Mg<sup>2+</sup>と HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>は、(3)式の平衡反応により MgHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>としても存在している。溶存している Mg<sup>2+</sup>と HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>は(4)式により反応し、MgCO<sub>3</sub>と H<sup>+</sup>となる。

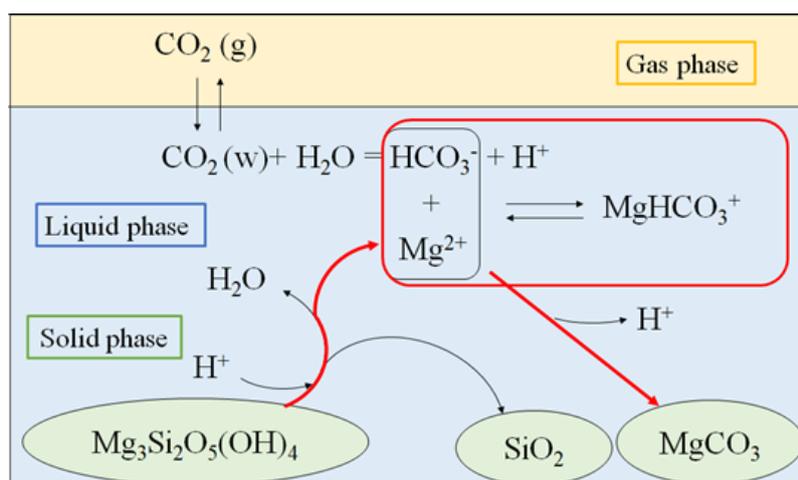


図 12 推定した反応機構

実験結果について、Mg(OH)<sub>2</sub>への炭素固定化で高温、高 pH 域ほど MgCO<sub>3</sub> 収率が大きかったのは、高温ほど固体の MgCO<sub>3</sub> が安定であり、高 pH ではプロトンが生成する(4)式の MgCO<sub>3</sub> 生成が促進されたためと考える。また、蛇紋岩への炭素固定化で、高温域にてそれほど反応が進行しなかったのは高温ほど溶存化学種濃度が低下していることが一因である可能性がある。さらに、低 pH 域で MgCO<sub>3</sub> 収率が大きくなったのは、プロトンの寄与により(1)式の蛇紋岩からの Mg 溶出が促進されたためであり、高 pH での反応促進は Mg(OH)<sub>2</sub>への炭素固定化の結果と同様に、(4)式の MgCO<sub>3</sub> 生成が促進されたためと考える。中間の pH ではこのいずれの促進効果も小さかったため、MgCO<sub>3</sub> 収率が小さくなったものとして説明できる。

#### 4. まとめ

蛇紋岩への二酸化炭素高速固定化法の開発のために、蛇紋岩モデル物質  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  および蛇紋岩を二酸化炭素共存下の水熱条件にて反応させ炭素固定化反応を行った。

$\text{Mg}(\text{OH})_2$  への二酸化炭素固定化では、仕込み  $\text{CO}_2$  圧力 7.1 MPa, 反応時間 2 時間において、 $\text{CO}_2$  は 150 °C 以下では Hydromagnesite と Magnesite として固定化され、200 °C 以上にて Magnesite として固定化されていた。また、温度上昇により炭素化物収率が増大しており、250°C 以上で Mg のほぼ全てが固定化されていた。さらに、高 pH 域ほど Magnesite 生成が促進されていた。

蛇紋岩への二酸化炭素固定化では、 $\text{CO}_2$  は主に Magnesite として固定化され、Magnesite 収率は温度上昇により増大し、300 °C で若干減少していた。低 pH 域で最も  $\text{CO}_2$  固定化が促進され、次いで高 pH 条件でも  $\text{CO}_2$  固定化が促進されていた。

平衡計算により蛇紋岩への  $\text{CO}_2$  固定化反応の系を解析した結果、蛇紋岩中の Mg は  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  (固体) +  $6\text{H}^+$  =  $2\text{SiO}_2$  (固体) +  $3\text{Mg}^{2+}$  +  $5\text{H}_2\text{O}$  により溶出し、 $\text{Mg}^{2+}$  +  $\text{HCO}_3^-$  =  $\text{MgCO}_3$  (固体) +  $\text{H}^+$  によって  $\text{MgCO}_3$  となることが示唆された。実験結果にて  $\text{MgCO}_3$  収率が増大した要因について、低 pH 条件では前者の蛇紋岩溶解が、高 pH では後者の  $\text{MgCO}_3$  生成が促進されることで説明できた。

蛇紋岩への  $\text{CO}_2$  固定化は時間オーダーであり、さらなる高速化が求められる。今後は、Mg 溶出を効率化する手法の開発と、溶出と炭素化の条件調整が必要と考える。

#### 5. 謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団の研究助成を受けて実施しました。ここに感謝の意を表します。

#### 6. 引用文献

- [1] 歌川学、2.1 温室効果ガス、日本エネルギー学会誌、98, 610-612 (2019).
- [2] W. K. O'Connor et al., Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation: process mineralogy of feed and products, Mineral Metal. Process., 19, 95-101 (2002).
- [3] G. H. Wolf et al., In situ observation of  $\text{CO}_2$  sequestration reactions using a novel microreaction system, Env. Sci. Technol., 38, 932-936 (2004).
- [4] R. K. Schulze et al., Characterization of carbonated serpentine using XPS and TEM, Energy Conv. Manage., 45, 3169-3179 (2004).
- [5] F. Farhang et al., Experimental study on the precipitation of magnesite from thermally activated serpentine for  $\text{CO}_2$  sequestration, Chem. Eng. J., 303, 439-449 (2016).