

二酸化炭素の高速隔離プロセスの開発

研究代表者 東北大学多元物質科学研究所 准教授 井上 亮
共同研究者 東北大学多元物質科学研究所 教授 有山達郎
共同研究者 東北大学多元物質科学研究所 助教 植田 滋

1. 緒言

2008 年度における我が国の CO₂ 排出量は 12 億 1600 万トン¹⁾で、鉄鋼業のエネルギー起源 CO₂ 排出量は 1 億 7628 万トンに達している²⁾。当面の京都議定書の目標達成は勿論であるが、CO₂ 削減は化石燃料の利用と分離できない長期的な課題でもあり、石炭を還元材として使用する限りは、本質的に CO₂ 排出を削減できる技術の開発が必須である。既に国内では、製鉄工程を対象に水素還元と CO₂ 隔離からなるプロジェクトがスタートしつつある。しかし、CO₂ 隔離プロセスに関しては既存技術を基礎にした開発にとどまる。将来的な CO₂ 排出量の大幅削減を考えた場合、高炉工程以外からの CO₂ 排出にも対応でき、生産コストへの影響の少ない技術の保持が不可欠であり、さらに多角的な検討と複合的技術利用も必要と思われる。特に、CO₂ の分離貯蔵 (CCS) は鉄鋼のみならず発電プロセスなども含めて CO₂ 排出量を大きく削減できるキー技術である³⁾が、その処理コストが非常に大きいことから、効率、経済性を満足できる革新的な技術の開発が望まれる。

従来、CO₂ の分離回収技術としては吸収法、吸着法、膜透過法、深冷分離法などが提案されている⁴⁾。従来法をまとめて Table 1 に与える。これらの諸法の中で、鉄鋼業ではアミンを用いた液吸収法が研究の主対象となっているが、液吸収による CO₂ 分離には既存技術がある一方で課題も見えつつある。鉄鋼業では高炉熱風炉ばかりでなく高炉ガス、コークス炉ガスを消費する工程から種々の組成のガスが排出される。これらに対応するためには分離方法の汎用性、量的拡張性およびガス中微量成分への耐久性が求められ、さらに多角的な研究開発が必要と思われる。一方、固体化学吸収は固体の移送コストの面から液吸収および吸着に対して不利であると評価され、広範な研究が進行していない。しかし、固体吸収体は原理的に液吸収体に比べて単位体積あるいは単位重量あたりの CO₂ 吸収量が多く、処理設備のコンパクト化、ハンドリングの容易さに加えて、長期安定利用が期待できるため、鉄鋼業における CO₂ 分離吸収技術に適していると考えられる。

固体化学吸収では温度スイングあるいは圧力スイングにより吸収体が炭酸塩と非炭酸塩の間で可逆反応を繰り返して CO₂ 吸収・脱離が起こる。KOH、CaO などのアルカリ金属系、アルカリ土類系化合物が炭酸化し易い物質として知られているが、これらは使用温度および圧力域が限定される上に水和潮解性が高く反応制御が難しいため、CO₂ 分離回収のための固体吸収材として普及していなかった。近年、複合酸化物を形成することにより CO₂ の平衡分圧を制御する方法が考えられており⁵⁾、Togashi ら⁶⁾は還元雰囲気下で生成した Li₂O-TiO₂ 系化合物への CO₂ 吸収を報告している。しかし、Li₂O-TiO₂ 系酸化物を吸収材として用いる際の CO₂ 放散挙動、繰り返し性についての報告は、従来なされていない。

本研究では、Li₂O-TiO₂ 系化合物より低温で CO₂ の吸収脱離が可能な Li₂O 系化合物を見出す研究の一環として、まず代表的な Li₂O-TiO₂ 系化合物である Li₄TiO₄ の CO₂ 吸収脱離挙動の温度および CO₂ 分圧依存性について検討を行った。

Table 1. Conventional Methods of CO₂ Separation.

Absorption	Chemical	•Amine(Monoethanol amine, KS-1～3, Methyl diethanol amine) •Aqueous K₂CO₃ solution •Chilled-ammonia
	Physical (under pressurizing)	•Ionic liquid (Imidazolium compounds) •Selexol process, Rectisol process
	Solid Absorbent	•Alkali metal compound (Li-silicate) •Alkali-earth metal comp.(hydrotalcite Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃•4H₂O)
Adsorption	Solid Adsorbent	•Thermal swing of zeolite •Meso-porous silica + amine •Activated carbon, Carbon microbead, Carbon nano-tube (amine coating, alkali adhesion)
Membrane	Polymer membrane	•Polyimide, Polycarbonate, Polyphenylene oxide, etc. •Polyacetylene membrane + substituent
	Multi-polymer membrane	Polymer(with amine, carboxyl) multi-coated ultra membrane
	Inorganic film	Carbon, Silica, Zeolite, Ceramics
	Facilitated transport mem.	Porous polymer containing liquid
	Organic/inorganic mem.	Inorganic materials dispersed in polymer
Low temp. separation	Liquefaction	Separation by the difference of liquidus temperature
	Distillation	Separation by the difference of vaporization temperature
	Solidification	Separation by the reaction of liquid gas with solid
Others	Hydrate	One CO ₂ molecule trapped in the basket consisted of 20(24 or 28) water molecules

2. CO₂ 吸収における塩基性酸化物の熱力学的特性

アルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物の炭酸化は式(1)式で表される。



ここで M は金属を示す。式(1)の反応の自由エネルギー変化 $\Delta G_{(1)}^{7,8)}$ から、式(2)により各酸化物-炭酸化物共存における平衡 CO₂ 分圧が求められる。

$$\log P_{CO_2} = \Delta G_{(1)}^0 / RT \quad (2)$$

ここで P は分圧、 R は気体定数、 T は温度を示す。

Fig.1 にアルカリ系およびアルカリ土類系の酸化物と炭酸塩が共存する際の平衡 CO₂ 分圧を示す。平衡 CO₂ 分圧は、高温部において Ba が Li より高いものの、 $K < Na < Ba < Li < Ca < Mg$ の順になることがわかる。特にアルカリ金属炭酸塩は非常に安定で、CO₂ 雰囲気中、1500℃以下では K₂CO₃、Na₂CO₃ が存在し、K₂O、Na₂O は存在できない。また、Li₂CO₃ も 1500℃近くまで安定である。炭酸塩が安定であるということは、熱力学的に CO₂ 吸収に有利であるが、逆に CO₂ 脱離が起こらないことになる。

前述したように、アルカリ金属酸化物の欠点は潮解性が高いという点にある。アルカリ系酸化物の水和反応は式(3)で表される。



この反応の自由エネルギー変化 $\Delta G_{(3)}^0$ ^{7,8)}から、式(4)により酸化物-水酸化物共存における平衡 H_2O 分圧が求められる。

$$\log P_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta G_{(4)}^0 / RT \quad (4)$$

計算結果を Fig.2 に与える。20℃での飽和水蒸気圧である $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2.3 \times 10^{-2} \text{atm}$ ⁹⁾において、 LiOH は 520℃以下で安定であるが、520℃以上では LiOH が分解して Li_2O が安定となる。一方、 Na_2O , K_2O は 1000℃以上でも水和物が安定である。潮解性という観点からは、 CO_2 吸収物質に使用可能なアルカリ酸化物として Li_2O が候補に挙げられる。

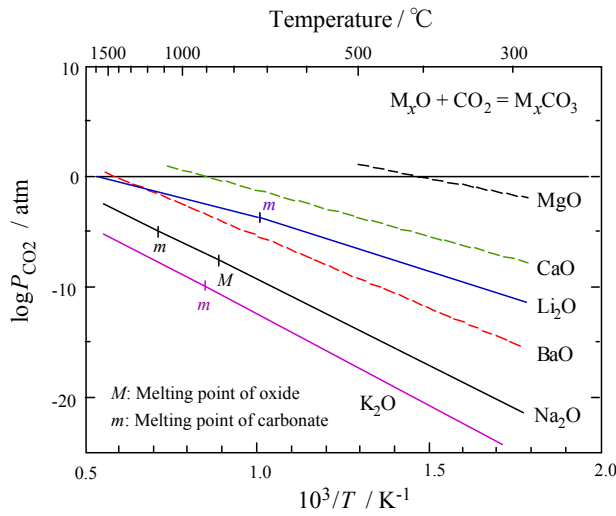


Fig.1 Temperature dependence of $\log P_{\text{CO}_2}$ at $\text{M}_x\text{O}/\text{M}_x\text{CO}_3$ equilibrium.

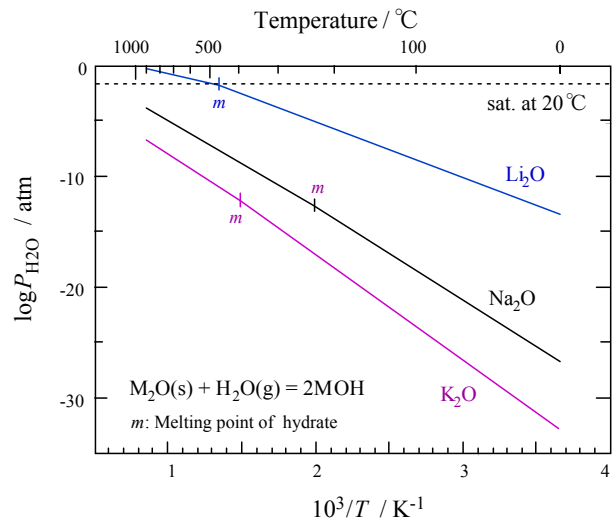


Fig.2 Temperature dependence of $\log P_{\text{H}_2\text{O}}$ at $\text{M}_2\text{O}/\text{MOH}$ equilibrium.

Fig.1 および Fig.2 から、アルカリ金属炭酸塩と平衡するアルカリ金属酸化物の活量を低下させることにより、平衡 CO_2 分圧上昇(炭酸化温度の低下)および水和抑制が可能になることがわかる。アルカリ金属酸化物の活量低下は、アルカリ金属酸化物を他の酸化物との化合物にすることで得られる。そこで、 Li_2O を TiO_2 との化合物として、 Li_2O 活量を低下させることとした。

Fig.3 に $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ 系状態図¹⁰⁾を示す。図から、1000℃以下では固体化合物として Li_4TiO_4 , Li_2TiO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ が存在することがわかる。各化合物が CO_2 と反応して炭酸化する場合の反応は、複合酸化物自体の炭酸化反応が進行しないと仮定すると、共存できる化合物を考えて(5)~(7)式で表される。



$\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ 系化合物の生成エネルギーは Li_2TiO_3 についてのみ報告されており⁷⁾, Li_4TiO_4 および $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ については報告がないため、(5)~(7)式の平衡 CO_2 分圧を算出することはできない。しかし、 Li_2O 活量は、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Li}_4\text{TiO}_4$ 共存 $>$ $\text{Li}_4\text{TiO}_4-\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 共存 $>$ $\text{Li}_2\text{TiO}_3-\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 共存 $>$ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}-\text{TiO}_2$ 共存の順に大きいことから、一定温度下ではこの順の逆に平衡 CO_2 分圧が大きくなる。つまり、同一 CO_2 分圧を示す温度が低くなる。

3. Li₂O-TiO₂系化合物のCO₂吸収脱離実験

3.1 実験方法

3.1.1 Li₂O-TiO₂系化合物作成

Li₂CO₃ 特級試薬および TiO₂ 特級試薬を Li₄TiO₃あるいは Li₂TiO₃の化学量論比に混合し、白金るつばに装入した。るつばを縦型高周波炉の均熱帯に設置し、空気雰囲気下で 1500℃に加熱して熔融した後に、炉からるつばを取り出し、水冷銅モールド上に注いで、ヘリウムガスを吹き付けながら急冷した。得られた試料は直ちに真空デシケーター中に保存した。乾燥 N₂ ガスを充填したグローブボックス内で、めのう乳鉢を用いて粉碎し、篩を用いて分級した後、直ちに熱分析に供した。

3.1.2 実験操作

試料の CO₂ 吸収脱離に伴う重量変化の測定には熱分析装置 (TG-DTA) を用いた。粒度調整した試料約 10mg を直径 5mm の白金パンに入れ、TG-DTA の測定セル部に設置した。脱水処理を行った高純度 CO₂ ガスを TG-DTA の加熱チャンバー内に導入した後に、室温から 5~10℃/min で昇温して所定の温度制御を行った。Ar-CO₂ 混合ガスを用いた実験では、マスフローコントローラーを用いて、脱水・脱 CO₂ 処理をした高純度 Ar ガスと脱水処理をした高純度 CO₂ ガスを混合し、TG-DTA の加熱チャンバー内に導入した。

3.2 結果および考察

3.2.1 Li₄TiO₄と Li₂TiO₃の重量変化

CO₂ 気流中、昇温速度 5℃/min で、粒度 100~200 μm の Li₄TiO₄ および Li₂TiO₃ 試料の重量変化を測定した。その結果を Fig.4 に示す。図の右縦軸に示す反応率とは、式(5)に従って Li₄TiO₄ が全て反応した際の重量変化に対する実測の重量変化の割合である。図において、Li₄TiO₄ は約 250℃から重量増加が始まり、660℃まで重量が約 8%増加している。その後、約 710℃から急激な重量増加が始まり、900℃における重量増加は27%となる。900℃以上では重量減少が始まっている。約 710℃における急激な重量増加は融体生成によると考えられるが、純粋な Li₂CO₃ の熔融温度は 733℃である⁸⁾ことから、CO₂ との反応によって式(5)で生成した Li₂CO₃ が Li₄TiO₄ または Li₂TiO₃ と反応して、Li₂CO₃-Li₂O-TiO₂ 系共晶組成の融体が生成した可能性がある。図から、CO₂ 吸収は次の2

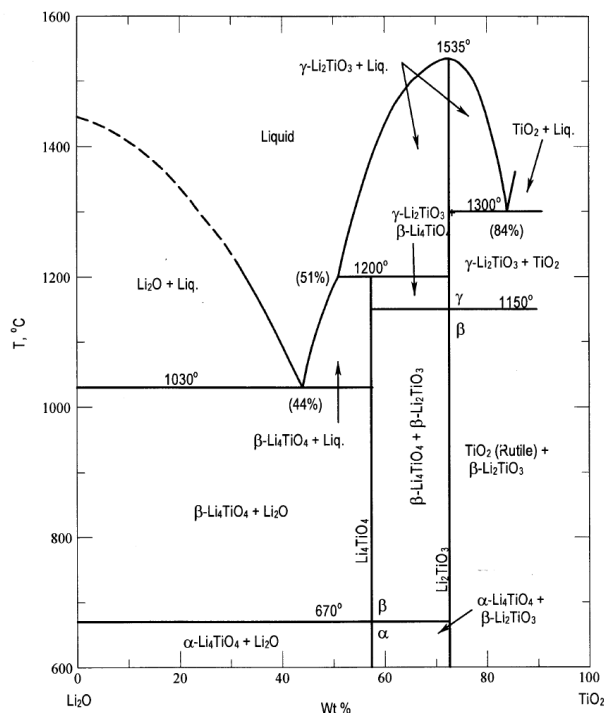


Fig.3 Phase diagram of Li₂O-TiO₂ system¹⁰⁾.

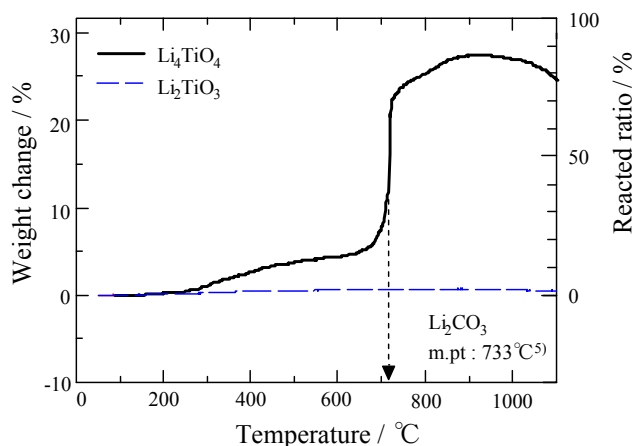


Fig.4 Weight change and reaction ratio of Li₂O-TiO₂ compounds plotted against temperature.

段階で進行するとみなされる。

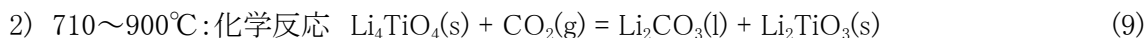
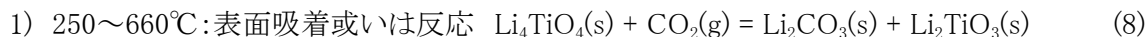


Fig.4 において、温度上昇に伴って Li_4TiO_4 試料の重量は変化するが、 Li_2TiO_3 試料ではほとんど変化していない。このことから、 CO_2 1 気圧下では 1100°C まで Li_2TiO_3 は安定であることがわかる。従って、式(6)、(7)の反応は進行せず、 Li_2TiO_3 から $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 TiO_2 は生成しないと判断できる。

3.2.2 Li_4TiO_4 の炭酸化反応

反応前の Li_4TiO_4 試料の SEM 像を Fig.5(a) に、 CO_2 気流中で 600°C まで加熱した Li_4TiO_4 試料の SEM 像を Fig.5(b) に示す。 600°C に加熱した後の試料表面は直径 $1 \mu\text{m}$ ほどの微細な粒子で覆われており、重量増加に伴って表面で反応が起きたことが明らかである。 CO_2 気流中で 800°C まで加熱した Li_4TiO_4 試料の SEM 像を Fig.6 に示す。 800°C に加熱した後の試料表面には微細な粒子は観察されず、直径 $10 \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子が存在する。試料表面を高倍率で観察すると、直径 $1 \mu\text{m}$ ほどの微細な粒子の凝集が起きていることがわかる。また、粗大粒子の表面に滑らかな部分が存在し、液相が生成したとみなされる。この液相は、前項で述べたように、 Li_2CO_3 - Li_2O - TiO_2 系共晶組成融体であると思われる。 600 および 800°C における平衡相を確認するために、 CO_2 気流中で Li_4TiO_4 試料を 4 時間保持し、急冷した。得られた試料について XRD 解析を行い、存在相の同定を行った。Fig.7 および Fig.8 に、 600 および 800°C に保持した試料の XRD 解析結果をそれぞれ示す。上段は実験前の試料、下段は高温保持後の試料についての結果である。実験前のピークはほぼ Li_4TiO_4 のそれに対応している。 600°C で保持した後は、 Li_4TiO_4 、 Li_2TiO_3 、 Li_2CO_3 が共存していることから、式(8)の反応が起こったことがわかる。一方、 800°C で保持した試料には Li_2TiO_3 と Li_2CO_3 が共存しており、全ての Li_4TiO_4 が式(9)に従って反応したことになる。Togashi ら⁶⁾ は本実験と同じ条件下で式(10)の反応が進行し、 LiTiO_x ($x=2 \sim 2.5$) が生成したと述べているが、本実験では LiTiO_x の存在は確認できなかった。

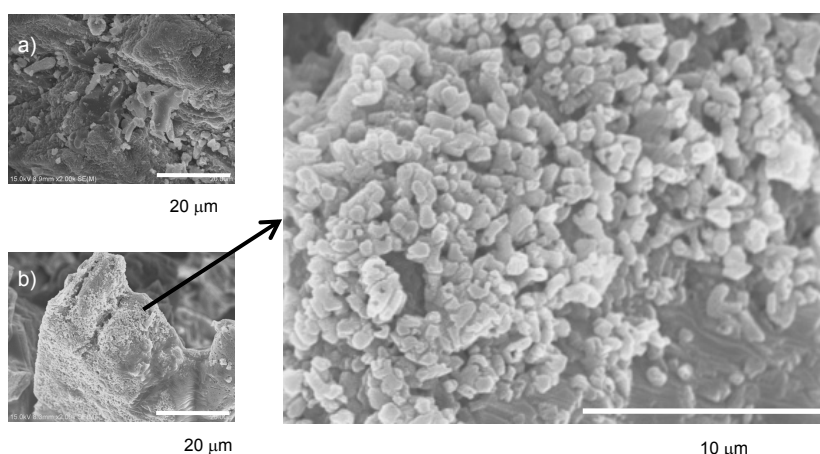
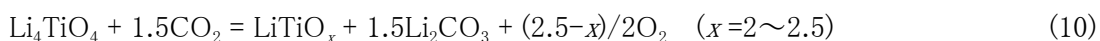


Fig.5 SEM images of Li_4TiO_4 sample before reaction (a) and after heating up to 600°C in CO_2 (b).

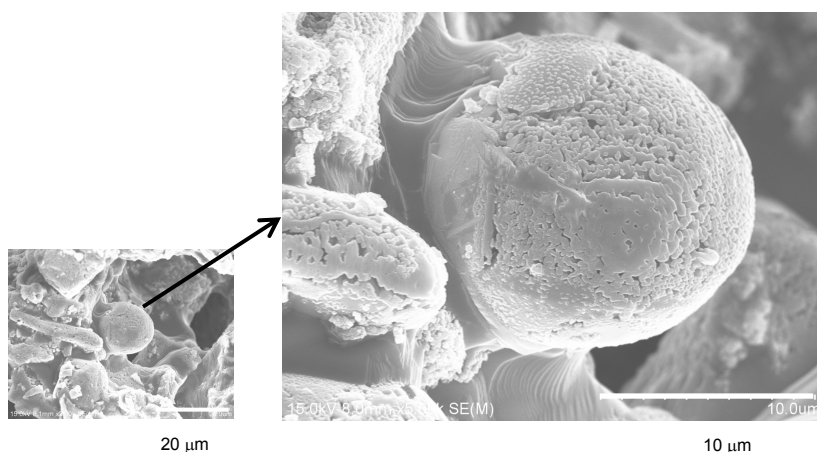


Fig.6 SEM images of Li_4TiO_4 sample after heating up to 800°C in CO_2 .

3.2.3 Li_4TiO_4 初期粒径の影響

600°C における Li_4TiO_4 と CO_2 との反応は融体生成を伴わない固気反応であり、Fig.4 からわかるように、融点以上で融体が関与する反応に比べ、反応速度は小さい。 Li_4TiO_4 粒子の微細化は CO_2 との反応界面積の拡大に対応することから、 CO_2 吸収反応速度におよぼす Li_4TiO_4 初期粒径の影響を調べる実験を行った。

粒径を ~ 53 , $100\sim 150$, $200\sim 250\ \mu\text{m}$ に調整した Li_4TiO_4 試料を CO_2 気流中、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱した際の重量変化を Fig. 9 に示す。全ての試料において約 250°C から重量増加が始まり、 $400\sim 600^\circ\text{C}$ で重量増加が鈍化した後、約 710°C から著しく重量が増加している。初期粒径が ~ 53 , $100\sim 150$, $200\sim 250\ \mu\text{m}$ の試料の 400°C における重量変化率はそれぞれ約 10、3、2%であり、粒径が小さいほど重量増加が大きい。つまり、表面積の増加に伴い反応率が増加することから、 CO_2 吸収は化学反応律速であることがわかる。一方、 Li_2CO_3 - Li_2O - TiO_2 系共晶組成融体の生成する 710°C 以上ではほぼ同じ重量変化挙動となり、粒径の影響はほとんど見られない。また、ほぼ 910°C から若干

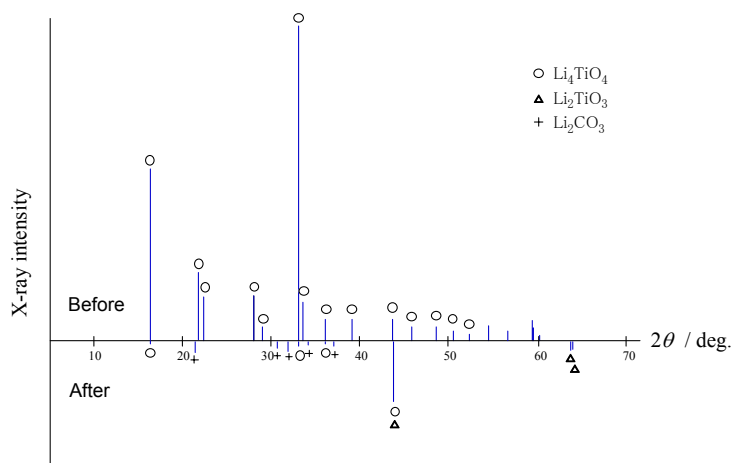


Fig.7 Comparison of X-ray characteristic peaks before and after heating at 600°C in CO_2 for 4 h.

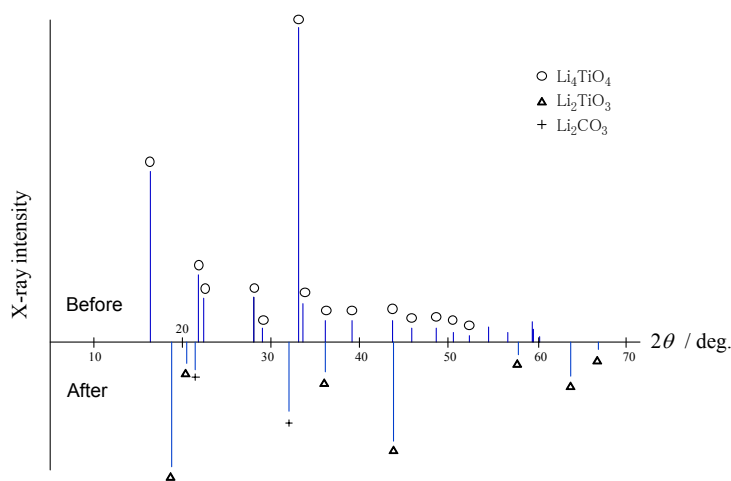


Fig.8 Comparison of X-ray characteristic peaks before and after heating at 800°C in CO_2 for 4 h.

の重量減少が観察されているが、1100℃までの加熱では吸収された CO_2 のほとんどが試料に残存している。

Fig.10 は、Fig.9 において 1100℃まで加熱し冷却した試料の SEM 像である。いずれの粒度の粒子も、焼結により直径 2～3mm 程度の塊となっている。塊の性状は粒子の初期粒径によって異なるが、個々の粒の表面性状は互いに似ていることから、生成した $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$ 系共晶組成融体の反応性に差がないことが説明できる。また、これによって、Fig.9 において 710℃以上ではほぼ同じ重量変化挙動であったことも説明される。

一方、図において、 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$ 系共晶組成融体は初期粒子の空隙を埋めるように存在している。このことから、融点以上では融体生成により CO_2 吸収反応が加速されるが、同時に融体が粒子表面を覆って反応界面積が小さくなる。さらに温度が上昇すると、毛細管現象により Li_4TiO_4 表面から粒子間隙に融体が移動し、粒子間隙が融体で埋められるために、反応界面積が小さくなる。これらが原因で、初期粒径の影響が小さくなったと説明できる。一方、毛細管現象により Li_4TiO_4 表面から粒子間隙に融体が移動すれば、 Li_4TiO_4 表面の再露出が起り、新たな反応面が形成されると推測される。よって、融体内では固相内と比べて CO_3^{2-} イオンの拡散速度が上昇することとあわせて、融体生成による反応性向上が説明される。

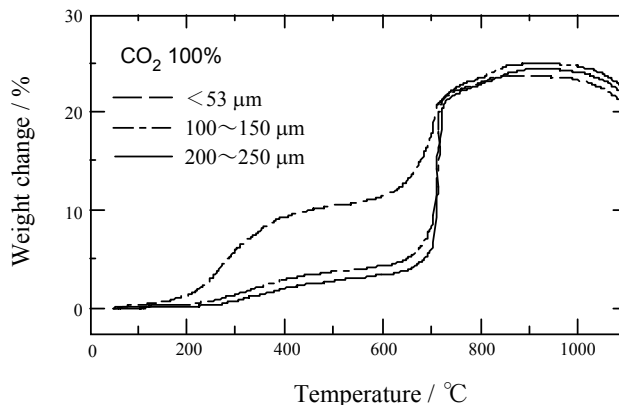


Fig.9 Effect of grain size of Li_4TiO_4 on its weight change in CO_2 .

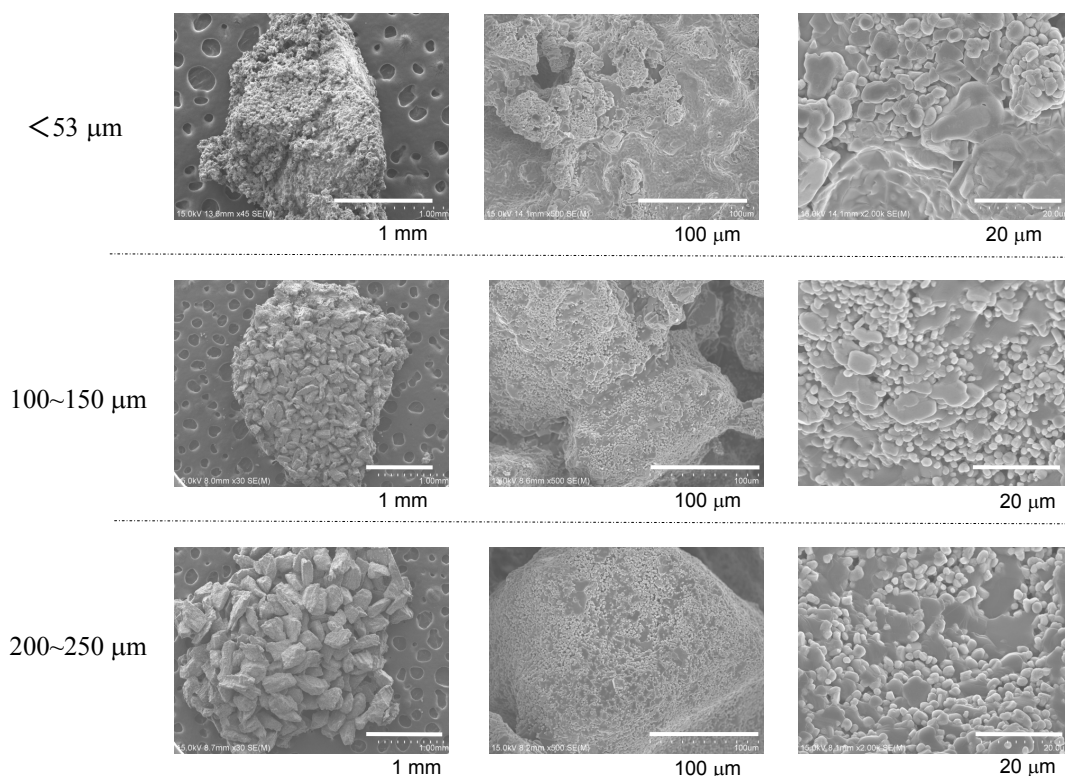


Fig.10 SEM images of classified Li_4TiO_4 particles after heating up to 1100℃ in CO_2 .

3.2.4 CO₂分圧の影響

Fig.4において、CO₂気流中では1100℃以下でCO₂の脱離が十分進行していない。しかし、式(9)の反応からは、気相中のCO₂分圧を減じることにより、Li₂CO₃の分解が進行する。よって、Ar-10%CO₂気流中でLi₄TiO₄を加熱した場合の重量変化を測定した。Fig. 11 に、粒径を200-250 μmに調整したLi₄TiO₄試料を5℃/minで加熱した実験の結果を示す。比較のために、100%CO₂気流中で行った実験結果(Fig.8)も同図中に与える。100%CO₂気流中では1100℃に加熱してもCO₂脱離量はわずかであるが、Ar-10%CO₂気流中では約910℃から重量減少が始まり、1100℃では初期重量に比して+5%まで低下している。つまり、Li₄TiO₄とLi₂TiO₃の二重飽和のLi₂CO₃-Li₂O-TiO₂系融体が存在する場合、式(9)の平衡CO₂分圧は1atmと0.1atmの間にあるとみなされる。また、CO₂ 1atm下でのCO₂脱離には、1100℃以上の温度が必要であることが判る。

Ar-10%CO₂気流中でLi₄TiO₄試料を1100℃まで加熱した後冷却した試料のSEM像をFig. 12に示す。試料表面には網目状の組織が観察できる。この網目組織はCO₂気流中で加熱した試料(Fig.10)では観察されない。Fig.11において、CO₂気流中1100℃までの加熱ではCO₂脱離量はわずかであったが、Ar-10%CO₂気流中では重量減少が著しかったことから、この網目組織はCO₂の放出過程で生成した組織であるとみなされる。式(9)によれば、CO₂の脱離とともにLi₄TiO₄相が生成することから、Fig.12中の黒色部は結晶成長したLi₄TiO₄であり、網目組織がLi₂CO₃-Li₂O-TiO₂系融体であったと考えられる。粒界部分に融体が集まる理由については3.2.3項で述べた。

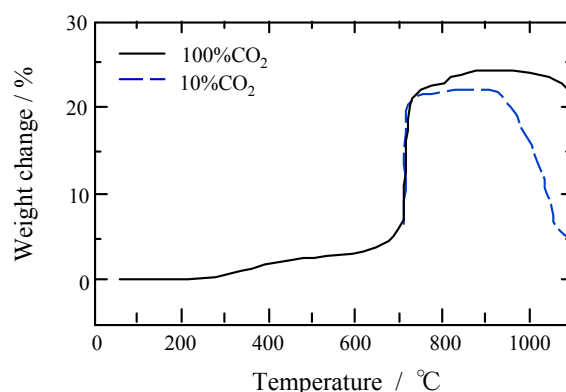


Fig.11 Influence of CO₂ partial pressure on CO₂ adsorption and desorption of Li₄TiO₄.

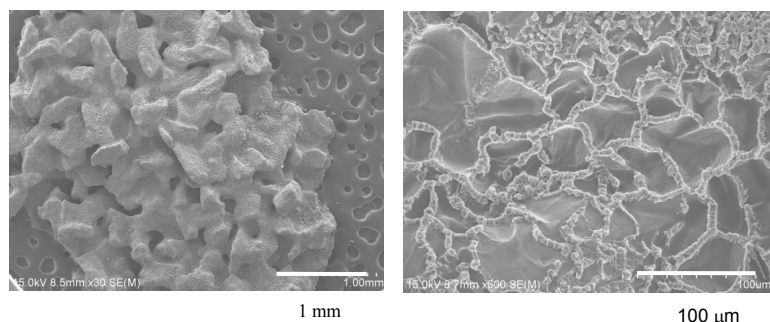


Fig.12 SEM images of the surface of Li₄TiO₄ samples after heating up to 1100℃ in Ar-10%CO₂.

3.2.5 Li₄TiO₄のCO₂吸収脱離の繰り返し性

CO₂吸収材の評価においては、CO₂吸収および脱離挙動の長期安定性も重要であることから、Li₄TiO₄のCO₂吸収脱離挙動の繰り返し性を検証した。試料の初期粒径は～53 μmとし、Ar-10%CO₂気流中で900～1100℃間の熱サイクル試験を行った。加熱パターンは、室温から900℃まで25℃/min、1100℃まで10℃/minで昇温した後に20分保持、10℃/minで900℃まで冷却してから20分間保持、その後、再び1100℃まで昇温するというものである。この900～1100℃間の熱サイクルを3回繰り返した。

実験結果をFig.13に示す。図中の点線は温度を、実線は重量変化を表す。図において、約1000℃

を境に、冷却中は重量が増加し、昇温中は重量が減少する。温度変化を繰り返すと、各サイクルでの重量の最大値および最小値が低下し、さらに最大値から最小値までの変化量が減少している。3回の熱サイクル後には初期重量と比べて、約 5%の重量減少が見られる。

最大値の低下は、Fig.12 から明らかとなった Li_4TiO_4 の結晶成長、および結晶間隙を融体が埋めてしまうことによる反応界面積の低下が原因と考えた。また、最小値の低下は、式(9)からは CO_2 の吸収脱離による重量の減少は考えられず、また固体 Li_4TiO_4 、固体 Li_2TiO_3 、液体 Li_2CO_3 の蒸発も起こらないことから、生成した $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$ 系融体からの Li_2O の蒸発が原因と考えた。

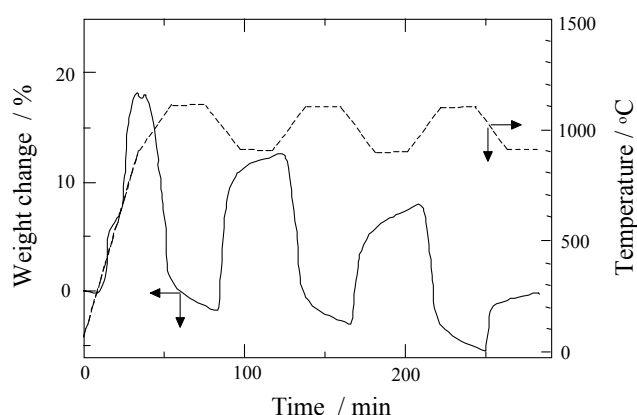


Fig.13 Variation of Li_4TiO_4 weight in cycle test of CO_2 adsorption and desorption in Ar-10% CO_2 .

4. 結言

$\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$ 系化合物を吸収材として用いることを目的として、 Li_4TiO_4 の CO_2 吸収脱離挙動を調べるために、温度および CO_2 分圧を制御した雰囲気中で Li_4TiO_4 試料の重量変化を測定し、以下の知見を得た。

- 1) Li_4TiO_4 による CO_2 吸収は次の二段階で進行した。
 - i) $250\sim 660^\circ\text{C}$: 表面吸着あるいは反応 $\text{Li}_4\text{TiO}_4(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{Li}_2\text{TiO}_3(\text{s})$
 - ii) $710\sim 900^\circ\text{C}$: 化学反応 $\text{Li}_4\text{TiO}_4(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{Li}_2\text{CO}_3(\text{l}) + \text{Li}_2\text{TiO}_3(\text{s})$
- 2) CO_2 を含む気相中で Li_4TiO_4 を加熱すると、 710°C から急激に $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$ 系共晶組成融体が生成し始め、 CO_2 吸収が著しく進行した。
- 3) $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$ 系化合物からの CO_2 脱離は、Ar-10% CO_2 気流中、 910°C 以上で進行した。
- 4) 700°C 以下の固体気体反応による Li_4TiO_4 の CO_3 吸収量は、 Li_4TiO_4 試料の粒径に依存し、粒径の減少と共に反応率が増加した。
- 5) Li_4TiO_4 の CO_3 吸収脱離を $900\sim 1100^\circ\text{C}$ 間で繰り返したところ、各サイクルでの重量の最大値および最小値が徐々に低下し、さらに最大値から最小値までの変化量が減少した。

謝辞

本研究は 2008 年度 JFE21 世紀財団研究助成によって行われたものであり、ここに感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 環境省ホームページ: 2008 年度(平成 20 年度)の温室効果ガス排出量(速報値)について <http://www.env.go.jp/earth/ondanka/ghg/2008sokuho.pdf>
- 2) 日本鉄鋼連盟ホームページ: <http://www.jisf.or.jp/business/ondanka/joukyo/index.html>

- 3) B. Metz, O. Davidson, H. Coninck, M. Loos, and L. Meyer: “IPCC Special report on Carbon Dioxide Capture and Storage”, Cambridge University Press, New York, 2005.
- 4) 地球環境産業技術研究機構: プログラム方式二酸化炭素固定化・有効利用技術開発「研究評価(技術戦略マップ)」成果報告書, 2008 年 3 月.
- 5) Y. Saito, H. Sato and Y. Sakabe: “CO₂ Recovery at High Temperatures Using Ba₂TiO₄”, J. Chem. Eng. Jpn., 2008, vol.41, pp.441-446.
- 6) N. Togashi, T. Okumura and K. Oh-ishi, “Synthesis and CO₂ Absorption Property of Li₄TiO₄ as a Novel CO₂ Absorbent”, J. Ceram. Soc. Jpn., 2007, vol.115, pp.324-328.
- 7) E.T. Turkdogan: “Physical Chemistry of High Temperature Technology”, Academic Press, 1980.
- 8) O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann: “Thermochemical Properties of Inorganic Substances”, 2nd ed., Springer-Verlag, Verlag Stahleisen, 1991.
- 9) O. Kubaschewski and C.B. Alcock: “Metallurgical Thermochemistry”, 5th ed., Pergamon Press, England, 1983.
- 10) R.S. Roth, J.R. Dennis and H.F. McMurdie: “Phase Diagrams for Ceramists”, American Ceramic Society, Ohio, 1987, vol.6, p.93.