

炭酸カルシウムの分解と CO₂ ガス分圧の関係

1) 炭酸カルシウムの温度による分解

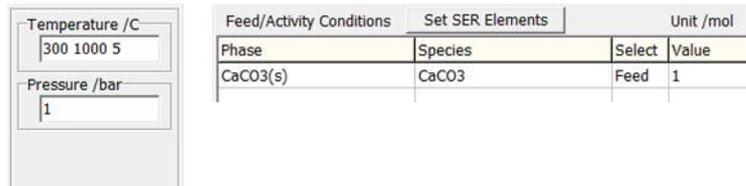
固体の炭酸カルシウム CaCO₃ の 1 モルを加熱した場合、熱分解する。そこで系の圧力を 1 気圧 (1bar = 10⁵ Pa) に保持し、その温度を求めてみよう。

CaTCalc が標準装備している熱力学データファイルを利用すれば操作は簡単である。

- [1] 周期律表から元素 Ca と C と O を選択
- [2] gas, Liquid, Solid 熱力学データファイルを選択
- [3] Solid 一覧から CaCO₃ を選択
- [4] 計算指示 : CaCO₃ を 1 モル

温度 300 から 1000°C まで 5°C きざみ

操作はこれだけです。



計算結果 : ガス種は CO₂ だけでなく、CO や O₂ を含む 15 個を計算対象にしている。
温度刻み幅とは別に相転移温度なども計算する。

886 °Cにて、CaCO₃ は、CaO の固体と CO₂ を主とするガス相になる。



2) 系の圧力を 0.01 bar に保持した場合はどうなるか？

計算指示 : 圧力欄の値を 0.01 にする。

計算結果 :

644 °Cにて、CaCO₃ は、CaO の固体と CO₂ を主とするガス相になる。



3) 1 気圧の場合のエネルギー値を確認してみよう。

金属データブック 改訂 3 版、丸善 (1993) では、25°C、1 気圧における標準生成エンタルピーとエントロピーはそれぞれ

CaCO ₃ (s)	-1207 kJ/mol	88.7 J/Kmol
CaO (s)	-634.3	40
CO ₂ (g)	-393.5	214

である。

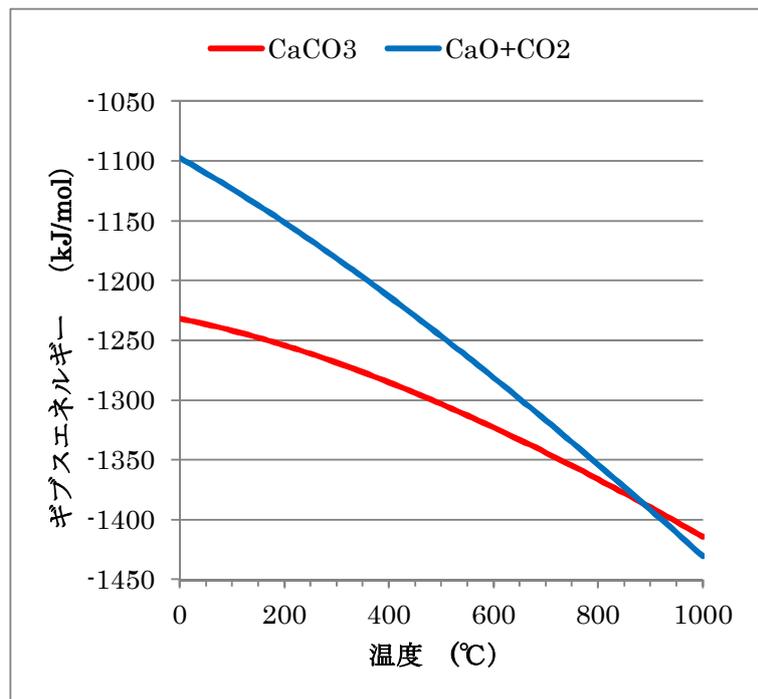
CaTCalc の持つ熱力学データファイルでは 25°C、1 気圧において標準生成エンタルピーとエントロピーとギブスエネルギーは

CaCO ₃ (s)	-1206.6 kJ/mol	91.7 J/Kmol	-1233.9 kJ/mol
CaO (s)	-634.9	38.1	-646.3
CO ₂ (g)	-393.5	213.8	-457.2

である。

ギブスエネルギーは温度の関数として定義されている。

温度を変えてギブスエネルギー値を比較すると、1 気圧の場合は下図のように 886°C にて交差することがわかる。



4) ガス分圧

700°Cにおける値は

$$\Delta G = G(\text{CaO}) + G(\text{CO}_2) - G(\text{CaCO}_3) + RT \ln P$$

$$(-694.7 - 622.2) - (-1343.8)$$

$$26.9 \text{ kJ/mol}$$

$$RT \ln P(\text{CO}_2) = -26900$$

これより平衡する二酸化炭素分圧は 0.036 と求まる。

5) 炭酸カルシウムと CO₂ ガス分圧の関係

炭酸カルシウムの反応 $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$

を知らなくても良い。平衡計算では原料 (Feed と呼ぶ) だけを入力すればよい。反応生成物として何がどれだけ生じるかは計算により求められる。

固体の炭酸カルシウム CaCO_3 の 1 モルに対して CO_2 ガスの分圧を変化させ、温度との関係図を作成してみよう。

計算指示 : CaCO_3 を 1 モル

CO_2 の分圧は log スケールで指示し $10^{**}(-10)$ から $10^{**}(1)$ とする。

温度 300 から 1000°C まで 5°C きざみ

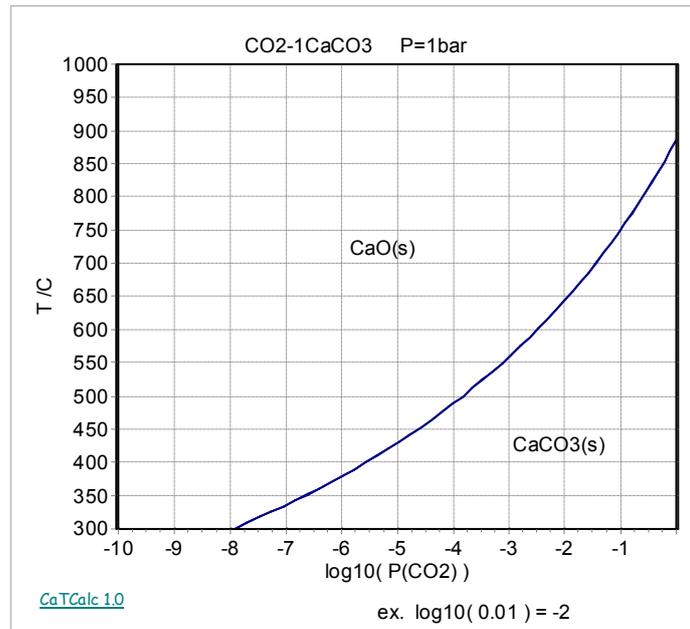
Temperature /C
300 1000 5

Pressure /bar
1

x 10^{-1}

Feed/Activity Conditions		Set SER Elements	Unit /mol
Phase	Species	Select	Value
Gas	CO ₂	Log(P)	x
CaCO ₃ (s)	CaCO ₃	Feed	1

計算結果 :



炭酸カルシウムの分解平衡 CO₂ 分圧の温度依存性

ある温度に注目すれば、解離圧 (dissociation pressure) より二酸化炭素の分圧が低いと酸化カルシウム CaO に、分圧が高いと炭酸カルシウム CaCO_3 になる。

二酸化炭素の分圧に注目すれば、空気中の CO_2 は 3×10^{-4} 程度であるため、500°C 以上で CaO に分解できる。図の右端は CO_2 の分圧 = $10^0 = 1$ 気圧であり、886°C を示す。この他、CaTCalc ソフトウェアを利用すれば、Ca-C-O 以外の原料を含む系に対しても平衡計算ができる。

以上 (全 3 枚)