

修士論文概要書

Summary of Master's Thesis

Date of submission: 01/19/2018

専攻名（専門分野） Department	総合機械工学専攻	氏 名 Name	津守 悟	指 導 教 員 Advisor	中垣 隆雄 印 Seal
研究指導名 Research guidance	エクセルギー工学	学籍番号 Student ID number	CD 5216B068-9		
研究題目 Title	炭素循環製鉄用 CO ₂ 吸収セラミックスの形状設計に関する研究 ～低圧損失充填物による反応器の設計～				

1. 研究目的

近年の地球温暖化問題を背景に、主要因とされる CO₂ 排出量削減が期待される炭素循環製鉄プロセスの技術開発が進められている。本研究では CO₂ 分離回収技術として、500~650°C で CO₂ を吸収し、800°C 以上で放出する繰り返し使用可能な固体吸収セラミックス「リチウムシリケート」: Li₄SiO₄ (以下 LS) を用いる。LS を充填した CO₂ 分離回収反応器は吸収完了時間が短く、吸収量の容量密度が高く、低圧損失が望まれる。本年度は圧力損失の低減が期待できるストローおよびハニカム形状で反応器の性能を予測するとともに実験で検証した。その上で、形状パラメータに対する反応器全体の CO₂ 回収率および圧力損失の変化を数値実験として求め、反応器設計の指針を提案する。

2. 研究方法

2.1 反応帯形成モデル

昨年度の研究では、未反応核モデルが不適当な物質輸送のみが律速せず、LS の未反応核内部にも CO₂ が浸透する低温・低 CO₂ 濃度条件での予測精度の向上のため、化学種保存式の消滅項に化学反応式を連成することで CO₂ の反応帯を形成する吸収モデル（反応帯形成モデル）を確立し、化学反応律速となる LS 単粒子の CO₂ 吸収挙動を精度よく模擬することが可能となった。一方、実験における高温・低 CO₂ 濃度の条件での、最大 CO₂ 吸収容量の増加を模擬できておらず、吸収促進剤として添加している K₂CO₃ に起因する反応率に対するの平衡 CO₂ 分圧の変化を考慮する必要があると考えた。そこで、反応生成物である Li₂CO₃ と K₂CO₃ により形成される共晶塩を考慮し、溶体の Gibbs エネルギーを既存の反応モデルに組み込むことで、温度および CO₂ 濃度だけでなく、反応率に依存する平衡 CO₂ 分圧を導出した。反応率に対する平衡 CO₂ 分圧を図 1 に示す。充填層反応器の設計解析においても、反応率により変化する平衡 CO₂ 分圧を考慮した反応帯形成モデルを組み込んで考察した。

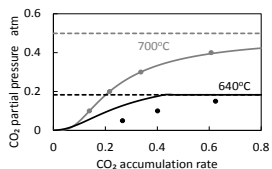


図 1 溶体モデルを考慮した平衡 CO₂ 分圧予測

2.2 充填層反応器のモデル化

反応器の CO₂ 吸収量は反応器を通して時間・空間で積分した反応量で求められ、CO₂ 吸収速度は温度および CO₂ 濃度に依存することから、反応器内の流れ場、温度場および濃度場の予測が必要である。そこで連続の式および運動量保存式に、エネルギー保存式、化学種保存式を連成させて非定常の流れ場、温度場および濃度場を COMSOL Multiphysics を用いた数値計算で求める。CO₂ 吸収速度には前述の反応帯形成モデルを用いた。大型の実機を想定して、反応器壁面の近傍以外で最密充填の対称性を考慮し、ストロー断面 60 度分×3 ピースで構成される断面一定の三角柱を解析対象とし、流入温度は最も LS の CO₂ 吸収性能が高くなる 550°C、流入濃度は実機を想定し 20vol% とした。

3. 研究成果

3.1 反応器形状の影響

反応器の設計をするにあたり、まず反応器のサイズと流入ガスの線速度を設定する。外径 5mm、内径 3mm のストローとして、LS 容積に対する流量（以下 SV 値）と破過時間の関係を図

2 に示す。また、回収率 100% で吸収容量上限にするとした想的な反応器の吸収完了時間を実線で示す。CO₂ 排出ガスに対し LS 容量の設定により、吸収完了時間の予測が可能である。今回は、理想的な吸収完了時間を 30 分と設定し、SV 値を 3600 h⁻¹ として解析を実施する。次に、線速度の影響を図 3 に示す。30 分後の回収率は線速度が低いほど高いが、10 分付近までは線速度が大きいほど回収率 100% に近い。これは拡散時間と滞留時間の関係があると考えられ、以降は線速度を 0.05m/s 一定として解析することとした。

3.2 ストロー形状変化の影響

SV 値および線速度の設定により、反応器内の LS 体積が決定され、LS の外径および内径の決定により反応器長さが決定される。ストローの外径 (D₀) を変化させ、反応器内の CO₂ 吸収材の充填効率を 50% として吸収容量 212 kg/m³ 一定条件での反応器の CO₂ 回収率の時間変化を図 4 に示す。ストローの肉厚を薄くすることで吸収完了時間が短縮されることが昨年度までに分かっており、拡散距離が短い小径ほど CO₂ 回収率が高く保持される。しかしながら、SV 値一定条件では反応器長さは小径ほど長くなるので、圧力損失の増加にも配慮して設計する必要がある。また、D₀ を固定して反応器内の空隙率をパラメータとした CO₂ 回収率の時間変化を図 5 に示す。同図より、空隙率が高いほど 10 分付近までの CO₂ 回収量は高く保持されるが、時間経過に伴い CO₂ 回収率は逆転する。これは、ストロー内の反応率が軸方向だけでなく半径方向にも分布を持つためであると考えられる。線速度と吸収容量は一定であり、空隙率が高いほど反応器が長くなることから初期の CO₂ スリップは低減可能である。しかしながら、流路面積が大きいこと、半径方向の物質輸送が少なくなり、CO₂ 回収量が低下する。したがって、CO₂ 回収率の下限設定が厳しい条件では空隙率が高い形状を選択し、10 分以内に切り替える必要がある。また、空隙率が大きくなると圧力損失は低減するが、反応器サイズも比例して大きくなるために CO₂ 再生との温度スイングによる損失熱量も多くなることから、圧力損失と損失熱量のトレードオフの関係を考慮する必要がある。

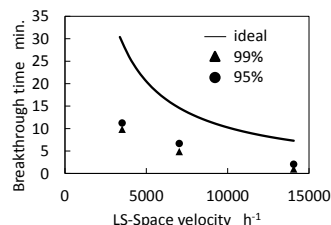


図 2 SV 値の影響

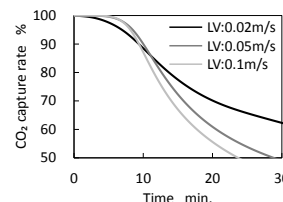


図 3 線速度の影響

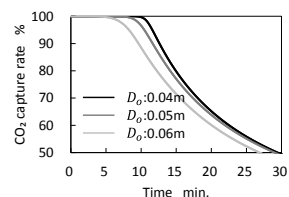


図 4 吸収容量 212kg/m³での CO₂ 回収率

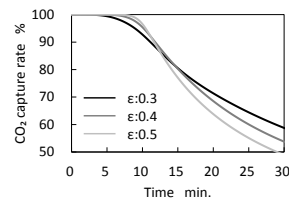


図 5 空隙率の影響