

修士論文概要書

Summary of Master's Thesis

Date of submission: 01/15/2019

専攻名 (専門分野) Department	環境・エネルギー 専攻	氏名 Name	上田 誉	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 54170006-5		
研究題目 Title	リチウムシリケートペレットのサイクル容量維持率の向上				

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℃でCO₂を吸収し、800℃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。これまで、LSペレットの吸収容量は5回目以降では80%程度に低下する問題があった。そこで本研究では、LSペレットのサイクル容量維持率の格段の向上を図ることで、20年以上の連続運転の製鉄プロセスに適用可能な交換周期を実現し、大幅なコスト低減を目指す。

2. 研究方法

2.1 LSのサイクル容量維持率低下の原因解明

サイクル容量維持率の低下は、CO₂の拡散経路の確保のため、造孔剤として使用しているセルロース自体の形状変化が原因であると推察される(図1)。実際に圧縮成形・焼成後のFe-SEM像(図2)では楕円筒形状の細孔が確認できる。そこで、Monte Carlo法の焼結シミュレーションツールQ-states POTTsモデルにより、細孔の形状変化による焼結挙動を模擬することで原因を特定することとした。

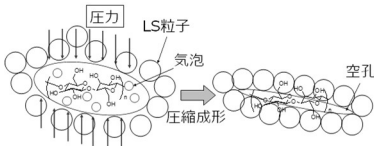


図1 圧力による形状の変化

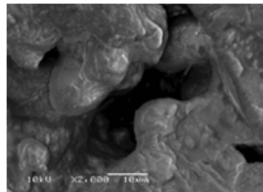


図2 LSのFe-SEM像

2.2 造孔剤の探索

セルロースを造孔剤として用いると、成形体作製のためのスラリー状態において内在する気泡が圧縮時に追い出され、繊維状のため楕円筒形の空孔を形成しやすい。また、セルロースは圧縮過程において圧縮面に平行に配向するとの報告がある^[1]。そのため、セルロースは圧縮を伴う成形においては、造孔剤として不適であると推定し、圧縮・800℃での焼結後にも形状を維持できる代替造孔剤を探索した。

3. 研究成果

3.1 Q-states POTTsモデルによる空隙率の変化の模擬

LSペレットのサイクル容量維持率低下の原因を特定するため、Monte Carlo法の焼結シミュレーションツールQ-states POTTsモデルを用い、空孔の形状変化に伴う空隙率の変化を模擬した。Q-states POTTsモデルは粒子の焼結時に図3に示すQ値と呼ばれる数値がpore移動、空孔(isolation pore site)生成・消滅、緻密化の3つのプロセスによる空隙率の変化を格子間の界面エネルギーから予測するものである。同図では、0をpore site、1をLS粒子siteとした。

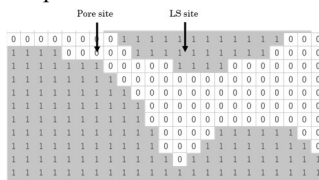


図3 Q-states POTTsモデル

押出成形直後の焼成したバージンなLSペレットの水銀圧入法による測定結果から、粒子径を10.0μm、初期空隙率を約40%とし、シミュレーション範囲である1辺50μmの正立方体に粒子をランダムにパッキングした。図4にシミュレーションと実験の結果を示す。同図より実験とシミュレーションの平均誤差率は0.5%程度であり、空隙率の減少が概ね模擬された。次に細孔形状と空隙率の関係を調査した。2.1項で述べたように、サイクル容量維持率の低下は圧縮によるセルロース自体の形状変化が原因であると考えられることから、円筒形状と楕円筒形状の細孔をパッキングし、Q-states POTTsモデルによりそれぞれの空隙率の経時変化をシミュレーションした。結果を図5に示す。同図から、円筒形状よりも、楕円筒形状の方が空隙率の低下は早まることが分かった。この理由としては粒子site同士の距離がporeを介して近いほど少ないエネルギーで空孔を生成し緻密化されやすいからであると考えられる。

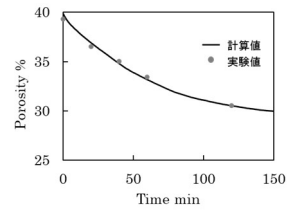


図4 Q-states POTTsモデルによる空隙率の変化

3.2 造孔剤の探索

3.1項で空隙率の低下は細孔形状に依存することが判明したため適切な代替造孔剤を検討した。造孔剤には、①圧縮時に造孔剤自体の形状変化が小さく、②焼結温度の800℃までに造孔剤が揮散し、③環境・身体への安全性などの特性が求められる。これらを満たす造孔剤として、アセチレンカーボンブラックを選定した。アセチレンカーボンブラックは、粒子の相互間距離が小さく、粒子表面が積層構造であるため、圧力による形状変化が小さい(①)。また、140℃で酸素と反応するため、焼結温度で全て揮散する(②)。また、6員環を基本構造としているため、化学的に安定であり、毒性が小さい(③)ため上記の条件を全て満たすアセチレンカーボンブラックを造孔剤として作成したLSペレットのTG-DTA

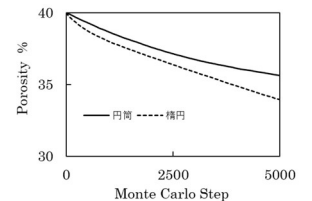


図5 円筒状と楕円筒状の細孔による空隙率の変化

によるCO₂の吸収・放出のサイクル試験結果を図6に示す。同図より、12回目のサイクル試験後もサイクル容量維持率が95%以上確保され、目標を達成した。

参考文献

[1] 大生 和博・他2名, 高分子論文集, Vol.56, No.3 (1999), 141-150

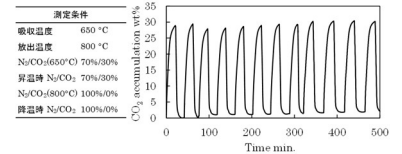


図6 カーボンブラックを用いたTG-DTAによるサイクル試験