

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 | 総合機械工学専攻 | 氏名 Name | 津布久 陽平 | 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 | 5217B076-3 | | |
| 研究題目 Title | 廃液かん水を用いた有価物併産 CO ₂ 固定化プロセスの実現可能性の検討 | | | | |

1. 緒言

地球温暖化の深刻化に伴い 2015 年のパリ協定でも「2°C シナリオ (2DS)」が目標とされ、2DS のオーバーシュート対策としてネガティブエミッション技術 (NETs) の必要性が議論されている。その代表例として BECCS があるが、莫大な土地・水を必要とし、かつコストが炭素税に依存することから、普及拡大のインセンティブは決して高くない。そこで BECCS に加えて、利益創出可能な CO₂ 隔離技術が必要となり、その例として EOR や CCU が挙げられる。しかし、限定的な量の寄与や長期の CO₂ 固定に向かないことが、実質的かつ持続可能な CO₂ 削減に対する障壁となっており、新たな隔離技術が望まれている。

有価物を併産しながら長期固定も可能な隔離技術として、アルカリ土類金属 (Mg, Ca) を用いた CO₂ 固定化法が挙げられる。その特徴は CO₂ 鉱化による炭酸塩の骨材としての収益化と、10⁵ 年スケールの長い固定期間にあり、また、目に見える形で CO₂ を保存できるため、炭素会計の問題も回避できる。

2. Brine to Bricks プロセス

本研究では固定化の材料として、海水淡水化プラントの廃液かん水中 Mg に着目した。現在、世界の人口増加に伴い、淡水市場も急速に拡大しており、その拡大予測から、全世界のかん水中 Mg によって直接的に固定できる CO₂ 固定量ポテンシャルは、2050 年時点で最大 1.78 GtCO₂/年と試算される。2DS の評価モデルが同年時点で 3.40 GtCO₂/年規模の NETs の必要性を示していることから、その量的寄与は十分であると言える。

従来のかん水中 Mg の炭酸塩化法として、CO₂ の直接吹込みがあるが、Mg²⁺イオン周りの水和核や他カチオンが、Mg²⁺の炭酸塩化を阻害するため、Mg²⁺はそれらから分離される必要がある。新規の添加物生産に起因する追加的な CO₂ 排出を回避するために、分離においては、リサイクル可能な添加物の使用が望ましい。

そこで本研究では無水塩酸 (HCl) 添加による NaCl, KCl の析出分離を利用した新たな CO₂ 固定化プロセスとして、Brine to Bricks (BtB) プロセスを提案する。本プロセスは 5 つの単位操作(1)~(5)で構成され、まず、(1)プロセス下流の処理量減少と Ca²⁺と SO₄²⁻の析出分離を目的に、かん水を蒸発濃縮し、濃縮後 0°C 以下に冷却する。

次に、(2)Na⁺と K⁺の分離を目的に、冷却後の濃縮かん水に超共沸状態の HCl ガスを添加し、NaCl と KCl を析出分離する。(3)添加物の新規生産に起因する CO₂ 排出の

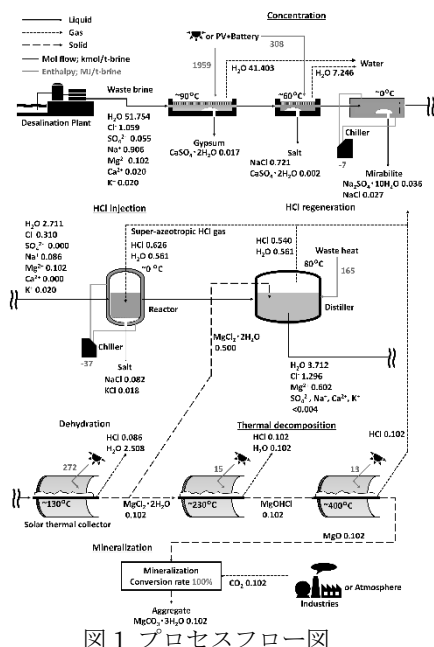


図 1 プロセスフロー図

回避を目的に、HCl ガスのリサイクルとして、Na・K 分離後の高濃度 HCl かん水に MgCl₂ 二水和物を添加・加温することで、HCl を回収する。(4)HCl 回収後に得られる MgCl₂ スラリーは乾燥工程を経て MgCl₂ 二水和物となる。その一部は HCl 回収のための添加剤として再利用され、残りは追加の加熱により MgO に熱分解され、(5)CO₂ 鉱化に利用される。

上記の 5 つの単位操作それぞれにおいて、フラスコレベルでの基礎実験を実施し、Aspen Plus と PHREEQC によるシミュレーションで検証した。それらの結果から、各単位操作におけるモル流量および操作温度を決定し、プロセスフロー図 (図 1) を作成した。

3. ヒートインテグレーション

上記で決定したモル流量と操作温度を基に、Aspen Plus と文献値からプロセス中の熱収支を計算した。熱交換なしの場合、かん水 1 t あたりのプロセス操業に必要な熱量は 2776 MJ (内 300 MJ が 100°C 以上の高温熱、44 MJ が冷熱) であり、同時にプロセス外に放出される熱量は 2559 MJ (内 182 MJ が 100°C 以上の高温熱、42 MJ が冷熱) であった。

熱交換によるプロセス中の熱利用を最適化 (ヒートインテグレーション) すべく、ピンチ解析を実施した。ただし、蒸発濃縮に関連する熱の授受は、プロセス全体の熱収支の 8 割以上を占め、かつ蒸発法に依存するといった点から除外した。解析の結果、作成した熱複合線図 (図 2) から、かん水 1 t あたりの熱交換可能な熱量は最大 173 MJ であり、同時に操業に不可欠な熱量は 336 MJ (内 44 MJ が冷熱) であると見積られた。熱交換される高温熱側の大部分は乾燥・熱分解過程で生成される H₂O の蒸気潜熱であり、低温熱側は HCl 回収過程に必要なとされる熱であることから、乾燥・熱分解工程から排出される熱を HCl 回収に利用することで、熱回収を最大化できることがわかった。

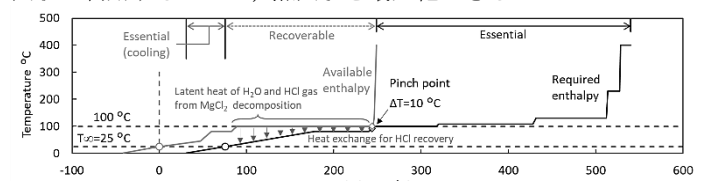


図 2 熱複合線図 (蒸発濃縮過程を除く)

4. 経済分析

BtB プロセスでは、骨材 (MgCO₃·3H₂O) 以外に水、石膏、塩等が生産され、それらの上市によって最大 \$272/t-CO₂ の収益が期待できる。同時に、淡水化プラント側における廃液処理費の削減も期待できる。しかし、サウジアラビアの小規模淡水化プラント (生産容量 2000 t/日) でのケースステディにおいて、熱・電力供給施設を除いたプロセス部のみの設備導入コストを計算したところ、合計 \$21.0-42.4M と試算され、そのうち 66-75% は蒸発濃縮関連の設備導入コストであった。このコストすべてを生産物による収益のみでペイバックすると、26-53 年を要することから、非常に高コストである。さらに、蒸発濃縮と乾燥・熱分解工程での加熱に、溶融塩を熱媒体とした太陽集光を仮定し、その設備導入コストを計算したところ、\$148-208M に入った。エンタルピーフローのほとんどが蒸発濃縮であることから、蒸発濃縮に関連する全設備のコスト低減が、BtB プロセス適用・普及へのカギを握ると言える。