

修士論文概要書

Summary of Master's Thesis

Date of submission: 01/21/2022

専攻名 (専門分野) Department	総合機械工学専攻	氏名 Name	笹川 純	指導 教員 Advisor	中垣 隆雄
研究指導名 Research guidance	エクセルギー工学	学籍番号 Student ID number	5220B032-0 CD		
研究題目 Title	鉄鋼スラグの CO ₂ 鉱物化速度向上に関する研究 ～超徐冷スラグの CO ₂ 鉱物化プロセスにおける各工程のモデリング～				

1. 緒言

CO₂の早期削減技術として、CO₂を資源化するカーボンリサイクル技術が注目されている。カーボンリサイクル技術ロードマップでは2030年度までの短期目標として、製鉄所の副生成物である鉄鋼スラグを用いたカーボンリサイクルの200 kWh/t-CO₂での実現が掲げられている。鉄鋼スラグ中のCaでCO₂を鉱物化して骨材等で利用するプロセスは、低炭素製鉄プロセスの実現後も削減困難な石灰石熱分解に起因するCO₂排出量を削減し、利益創出も可能である。一方で、鉄鋼スラグのCO₂鉱物化速度が遅く、実用化への課題として挙げられる。本研究では、CO₂鉱物化速度向上を目的に、①溶融スラグの超徐冷、②凝固スラグの研削、③鉄鋼スラグを用いたCO₂鉱物化の3つの工程から構成される超徐冷スラグのCO₂鉱物化プロセスを設計している(図1)。本研究では、プロセスの詳細設計のため、工程①③の数値計算モデルを構築した。

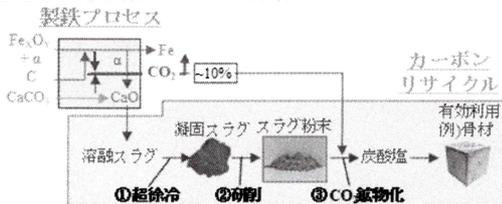


図1 超徐冷スラグのCO₂鉱物化プロセス

2. 溶融スラグの超徐冷のモデリング

凝固速度制御により溶融スラグから生じる鉱物種を制御する超徐冷工程(図1①)の設計のため、凝固過程の熱履歴をシミュレーションする数値計算モデルを構築した。モデルに組み込む熱物性はスラグの複合組成とそれに連動して変化する凝固温度・速度に影響を受けるが、これら全てについての熱物性を取得する網羅的な実験は現実的ではない。このような背景から、一昨年度までに本研究室では、Deep Neural Network (DNN)によって、溶融スラグの熱物性およびTime-Temperature-Transformation (TTT)線図の推算を可能とした。本年度は、DNNにより推算されたTTT線図を基に、熱履歴から結晶構造を判別し熱物性を更新する凝固伝熱モデルを構築した。本モデルでは、TTT線図を熱履歴が通過した場合に凝固が進行すると判別し、温度回復法により潜熱放出を模擬した。

文献で報告されている高炉スラグの板状凝固試験^[1]を非定常一次元の凝固伝熱モデルによりシミュレーションし、モデルの妥当性を確認した。板状凝固試験におけるスラグ中央、容器側、大気側の温度の実測値および熱履歴の計算値を図2に示す。実測値との絶対誤差が13~66 Kと冷却位置によらず精度良く模擬した。したがって、凝固伝熱モデルにより、スラグ組成および冷却条件に対する凝固温度・時間の評価が可能となった。

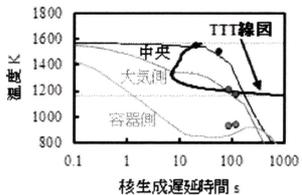


図2 凝固伝熱モデルによる文献^[1]の模擬結果

超徐冷の有効性を実証すべく、真空誘導炉を用いた数 kg の溶融スラグの凝固試験を実施した。非定常円筒二次元の凝固伝

熱モデルにより、冷却条件に対する冷却位置ごとの凝固温度・時間をシミュレーションした。計算結果を基に、スラグを分離・回収し、各スラグの結晶化度や結晶サイズ、組成を分析することで、CO₂鉱物化速度の速い鉱物種の生成条件を探索した。

3. 研削後スラグのCO₂鉱物化のモデリング

鉄鋼スラグと排気ガス中のCO₂の気固接触反応によるCO₂鉱物化工程(図1③)の設計のため、CO₂鉱物化挙動をシミュレーションする数値計算モデルを構築した。従来の研究では、炭酸化鉱物層のCO₂拡散律速を仮定した未反応核モデルを採用していたが、粒径が小さい場合は反応末期でも炭酸化鉱物層のCO₂拡散距離が短いため、炭酸化反応速度の影響も大きく、拡散律速で模擬できない場合がある。本年度は、化学種保存式の消滅項への化学反応式の連成により、炭酸化反応速度を考慮した球座標一次元の反応拡散モデルを構築した。

粒径分布の異なるケイ酸カルシウムのCO₂鉱物化試験結果から、炭酸化反応速度係数を反応拡散モデルにより算出して文献と比較したところ、よく一致した。炭酸化反応律速下の全域反応となる粒径の場合、追加の研削ではCO₂鉱物化速度が向上しないため、研削による律速条件の変化を考慮する必要がある。粒径に対するCO₂鉱物化率90%および99%に到達するまでの時間の反応拡散モデル、未反応核モデル、全域反応モデルでの計算結果を図3に示す。粒径25 μmの場合、未反応核モデルと反応拡散モデルの乖離が小さく炭酸化鉱物層の拡散律速で模擬可能だが、粒径が小さくなると乖離が大きくなり、未反応核モデルではCO₂鉱物化速度が過大評価された。粒径約4 μm以下では反応拡散モデルと全域反応モデルにおけるCO₂鉱物化時間の計算結果が一致したことから、4 μm以下の追加の研削は不要とわかった。また、ピーズミルを用いて5 μm程度まで研削した場合、研削エネルギーがアモルファス化を引き起こし、CO₂鉱物化速度の低下を引き起こした。

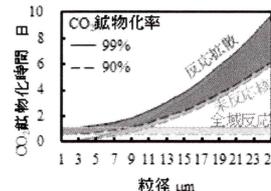


図3 粒径に対する各モデルの計算結果

前工程の研削(図1②)の有効性を検討するため、研削とCO₂高濃度化に要するエネルギー消費量に対する完全炭酸化時間を算出した(図4)。粒径25 mmおよび大気濃度条件下でのケイ酸カルシウムの完全炭酸化化に要する時間を基準値とした。研削に要するエネルギー消費量は、生成表面積の変化量および鉱物種に依存する表面エネルギーから、現状の研削効率を仮定して算出した。CO₂高濃度化に要するCO₂分離回収エネルギーは、熱力学的最小仕事量から算出した。200 kWh/t-CO₂以下でプロセスを実現するとすれば、CO₂高濃度化に対し粒径4 μmまでの研削が有効であり、粒径1 μmまで研削しても全域反応のためCO₂鉱物化速度が向上しないにも関わらず、エネルギー消費量だけが増大する。すなわち、エネルギー消費量に対する時間短縮のゲインにおいて、研削量の制御が重要と言える。

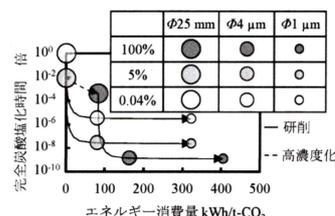


図4 エネルギー消費量と完全炭酸化時間