


修士論文概要書

Master's Thesis Summary

Date of submission: 01 / 14 / 2025(01/14/2025)

専攻名 (専門分野) Department	総合機械工学専攻	氏名 Name	久恒 光平	指導 教員 Advisor	中垣 隆雄 印 
研究指導名 Research guidance	エクセルギー工学	学籍番号 Student ID number	5223B076-4		
研究題目 Title	CCUのための高温CO ₂ 吸収材の実用化に関する研究 ～システムとマテリアルの視点による再生時の運用条件の検討～				

1. 緒言

地球温暖化問題の主要因であるCO₂を分離・回収・利用するCCU(Carbon Capture and Utilization)技術に注目が集まっており、日本国内の産業部門の最大のCO₂排出源である鉄鋼業では、大幅な排出量削減に向けカーボンリサイクル高炉(以下CR高炉)の技術開発が進められている。本研究ではCR高炉のCO₂分離・回収に用いる吸収材としてリチウムシリケート(Li₄SiO₄, 以下LS)の適用を検討している。LSは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セラミックスである。本年度はLS成形体の作製方法確立と充填層反応器の運転条件探索を主目的として、再生の反応速度モデルを新たに構築し、再生挙動の模擬を試みた。また、2022年度に考案された3塔切り替え式^[1]のCO₂分離・回収プロセスについて、吸収塔でのCO₂回収率を基準として各過程における最適な運転条件の探索を実施した。さらに、LSの連続使用による劣化特性に関する評価を実施した。

2. 再生反応モデルの構築

LSのCO₂吸収反応は微細粒子表面にCO₂が衝突して進行する表面反応が支配的であるのに対し、再生反応は結晶内部にLi₄SiO₄核が形成されることで進行する核生成・成長^[2]が支配的であるとしてAvrami-Erofeevモデルを適用した。吸収反応速度式との共通項として、多孔質体内のCO₂濃度と平衡濃度の濃度差をもつ反応速度式を考案し、吸収-再生反応をシームレスに取り扱い可能とした。一辺2~3mmのLSの試験片をCO₂濃度90%雰囲気下で再生させたTG-DTA試験を模擬対象とし、化学種保存式とエネルギー保存式を解く数値計算モデルを作成し、試験片の再生挙動をもとに反応速度定数のパラメータフィッティングを実施し定式化した(図1)。

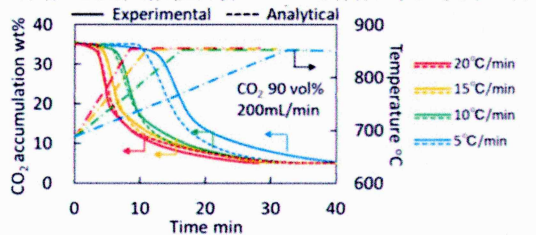


図1 再生挙動の模擬

3. 実スケール反応器の運転条件探索

図2にCO₂分離・回収を組み込んだ高炉法のフロー図を示す。LS充填層反応器の運用方法は高炉ガス(以下BFG)中からのCO₂吸収過程(ABS)、吸収済みLSの再生過程(RGN)に加え、両者間に吸収温度域までの冷却過程(COOL)の3過程で構成され、等時間ごと

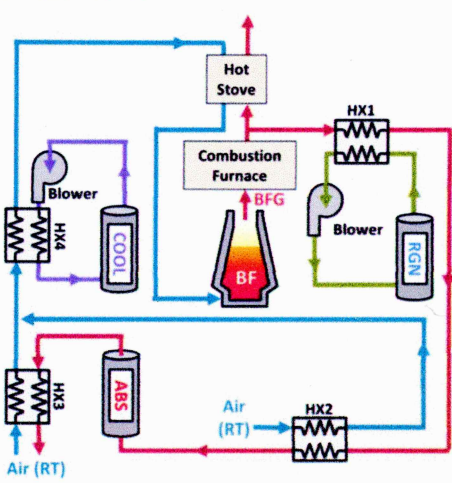


図2 CCUシステムのPFD

にこれらを切り替えることで連続的にCO₂を分離・回収する。BFGの熱量は再生塔への熱供給(CCU側)と、高炉への送風加熱(熱風側)に使用するが、CCU側で供給した熱量は吸収塔での発熱および冷却塔から回収し、その熱量で送風空気を予熱する。予熱によって生じた熱風側の余剰熱をCCU側で利用することでCO₂回収率を最大化する。

吸収塔の設計では、「実現可能な圧力損失で、CO₂回収率を最大化する」最適運転条件探索をコンセプトとして、実スケールの反応器挙動をCOMSOL Multiphysics®上に構築したスケールアップ予測モデルを用いて計算した。流入ガス温度、反応器の空間速度(SV値)を変数としたパラメータスタディを実施した結果、各種切替時間(30~60min)に応じたSV値を設定し、流入ガス温度を500℃としたとき31.5~33.1%のCO₂回収率が実現可能であることがわかった。実運転上の制約条件として、圧力損失を含む反応器入口-出口の差圧を炉頂圧発電の確保を考慮して15kPa以内に収め、高炉周辺のフットプリントを考慮して反応器の最大径を15m以内とすれば、これらの運転条件は上記の制約を満たすことが可能である(図3)。

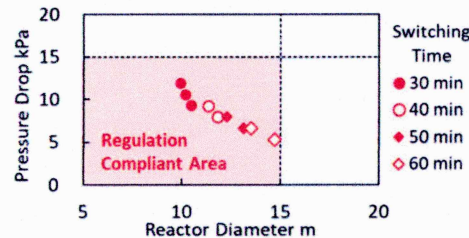


図3 必要反応器径と差圧

4. LSの連続使用による劣化特性の評価

LSの成形体は拡散性の確保のため多孔質体としているが、連続使用による焼結で細孔構造に悪影響を与える懸念があった。吸収性能に及ぼす経時変化の影響を調査するため、50h程度の連続CO₂吸放出サイクル試験を実施した。CO₂雰囲気濃度を90%、再生時の温度を800℃、850℃、900℃とした場合の吸収容量の低下をTG-DTAによって測定し、細孔構造と形状変化を観察するため試験片の収縮率測定とSEMによる表面観察を実施した。本試験時間内では顕著な吸収容量低下は見られなかったが、高温で再生するほど細孔構造が分散し(図4)、試験片が膨張する傾向が見られた。上記の現象は成形体の強度低下を引き起こすため、実用化に向け連続運転に伴う形状の維持と機械的強度の確保が課題となること示唆された。

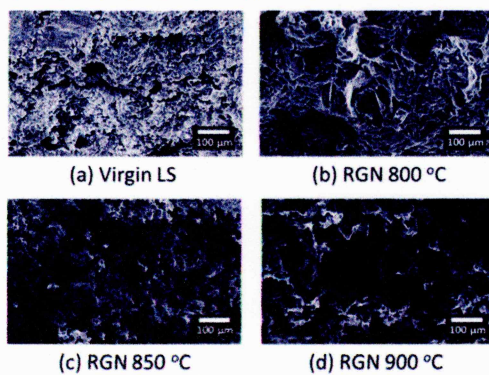


図4 LS表面のSEM画像

[1] 田中宏治, 早稲田大学修士論文, 2022年度
[2] Zhang Qi et al, AIChE journal, Vol.59, No.3(2015), 901-911