

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420159

研究課題名(和文)炭素循環製鉄用CO<sub>2</sub>吸収材の形状設計に関する研究研究課題名(英文)Geometry design of CO<sub>2</sub> solid sorbent used in Active Carbon Recycling Energy System for iron making process

研究代表者

中垣 隆雄 (Takao, Nakagaki)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：30454127

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：申請の通り、製鉄プロセスにおける高温CO<sub>2</sub>分離回収技術の適用を目的に、リチウムシリケート(以下LS)粉体の焼成および成形方法の確立し、数値計算にて最適設計された円筒形状ペレットの性能確認試験を実施した。化学反応と多孔質体内物質移動を連成した反応帯形成モデルを構築し、吸収挙動の予測精度を向上させた上で、設計に用いた。設計通りに焼成したペレットは650℃・CO<sub>2</sub>濃度30%の条件下のTG-DTAで、初期の吸収は10分で終了し、5回目の吸収では78.4%の容量を保った。さらに、熱物質移動を考慮した充填層反応器での吸収挙動を模擬した結果、CO<sub>2</sub>吸収量および反応熱のピークの推移は実験結果と概ね一致した。

研究成果の概要(英文)：In order to apply the high temperature CO<sub>2</sub> separation technology for iron and steel making process, calcination of lithium silicate and pelletization procedure were developed, and the absorption test using cylindrical-hollow-shaped LS pellet designed by numerical calculation. The numerical analysis employed the combination model of chemical reaction and mass transport in the porous media and improved the prediction accuracy of the absorption behavior. The pellet produced according to the optimized design was tested by TG-DTA at 650 degrees C and 30% CO<sub>2</sub> concentration. The pellet reached maximum absorption within 10 minutes and kept 78.4% of the initial CO<sub>2</sub> loading after 5 heat cycles. Furthermore, the unsteady absorption behavior in the packed-bed reactor was simulated taking heat and mass transport into account. Consequently, the amount of CO<sub>2</sub> absorption and the temperature peak shift caused by absorption heat was accurately simulated and agreed with the experimental result.

研究分野：熱工学

キーワード：リチウムシリケート 多孔質体 円筒形状 拡散律速 CO<sub>2</sub>分離回収 充填層

### 1. 研究開始当初の背景

2014年に発表されたIPCCの第5次評価報告書によると、世界の温度上昇と人為起源の温室効果ガスの排出との因果関係において95%の確信が示され、温室効果ガスの主要因である二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の排出削減は喫緊の最重要課題である。国内において、全排出量の3割を排出する産業界のうち、4割を占める鉄鋼業では、環境調和型製鉄プロセス技術開発「COURSE50」がPhase Step 2に入り、日本発の低炭素な製鉄技術を世界に発信すべく、業界を挙げて努力がなされている。COURSE50では、コークスのみで鉄鉱石を還元している高炉に、製鉄所内の副生水素を有効利用することでコークスの使用量を減らし、CO<sub>2</sub>排出量を削減する技術開発が中心であるが、鉄鉱石の主成分であるヘタマイト(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を水素で還元する場合、吸熱反応によって炉内の温度が低下することが課題として挙げられている。炉内で主反応の1つである一酸化炭素(CO)による還元は発熱反応であり、技術的完成度の高い従来の高炉へも適用が容易である。このような背景の下、日本鉄鋼協会内に「炭素循環製鉄研究会」が平成23年度に発足し、産学連携研究プログラムがスタートした。炭素循環製鉄は非化石燃料由来の熱、水素、電力のエクセルギーによって高炉の炉頂ガス中に含まれる大量のCO<sub>2</sub>をCOに還元し、酸化鉄の還元剤の一部として炉内に再循環させることをコンセプトとしており、iACRESと呼んでいる。ASPEN PLUSを用いたシステム解析の結果から、CO<sub>2</sub>分離回収のCO<sub>2</sub>還元への影響が大きいことがわかっている。炉頂ガスの温度が比較的高いことや、一時貯留などの操業柔軟性の観点からCO<sub>2</sub>吸収材「リチウムシリケート(以下LS)」が適しているとの着想に至った。LSは500~650で吸収、700~850で放出して繰り返し使用可能なセラミックス吸収材であり、代表者が前職(東芝)において高温吸収による非平衡ガス化反応への寄与を実験的に立証した吸収材である。

### 2. 研究の目的

本研究は、500~850の高温域で繰り返し使用可能であり、自重の30%以上の吸収容量を有するCO<sub>2</sub>吸収材のLSを炭素循環製鉄プロセスに適用することを目的とし、以下の3点を予定成果とした。

(1) 吸収容量、吸収速度、繰り返し特性の観点から、LS粉体の焼成および成形法を確立する。

(2) 反応と多孔質体内物質移動が並行的に進行するモデルの数値解析コードを新たに作成し、未反応核モデルで乖離の大きい反応律速条件での予測精度を向上させ、物質輸送抵抗の緩和を目的に新形状を設計する。

(3) LSペレットを反応器に充填した場合の

吸収性能を、充填層内の熱・物質移動を考慮した充填層モデルにより数値解析する。また、実機を想定した反応器により、内製したLSペレットを充填して実験的に吸収性能の確認をする。

### 3. 研究の方法

(1) 吸収容量、吸収速度、繰り返し特性の3点を最適化するにあたり、東芝の特許を基に原料となる粉体を調整し、焼成、成形(外注を含む)によるペレットを作製、それらの多孔質体キャラクタリゼーションを実施した。上記3点はトレードオフの関係にあることが考えられるため、TG-DTA(熱天秤)試験によりCO<sub>2</sub>吸収性能を確認し、LS粉体の焼成および成形法を確立することをゴールとした。

(2) LSのCO<sub>2</sub>吸収反応は反応速度定数が非常に大きいため、CO<sub>2</sub>がLSの内部深くまで浸透せずに生成物層が速やかに形成され、吸収速度は生成物層内の拡散抵抗が支配的になると考えられる。この現象を単純化した既存の未反応核モデルは、吸収反応が未反応核表面でのみ生じるモデルであり、550~600、CO<sub>2</sub>濃度0~20%程度の範囲では精度よく模擬が可能であることが確認されていた。しかしながら化学反応律速条件(低温・低濃度)では実験値との乖離が見られた。そこで、市販の有限要素法ソルバCOMSOL Multiphysics®を用いて、非等温・反応・物質輸送を同時に考慮し、反応帯を形成するモデルによる数値計算を実施することで、単粒子ペレットの吸収挙動予測精度を向上させた。

(3) (2)での数値解析を基にLS単粒子の形状設計を実施した。さらに充填層内の熱・物質移動を考慮した充填層モデルの数値解析によって実機に近い反応器レベルでの吸収挙動を予測するとともに、流通型充填層反応器を用いたCO<sub>2</sub>吸収放出試験との比較による数値計算の妥当性確認後に性能評価を実施した。以下の図1に充填層反応器試験装置の概略図を示す。

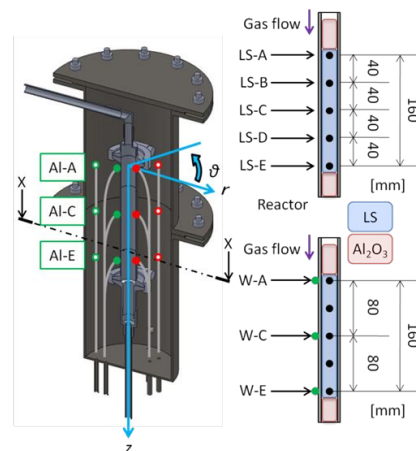


図1 反応器の概要および温度計測点

試験装置はCO<sub>2</sub>吸収反応によるLSの発熱体の非定常な移動が円筒軸上に明確に表れるように、LS充填層の半径方向の熱移動を抑制する二重管構造とした。内管にはLSを、外管は大流量のガスを流すことで熱容量を大きくするとともに、熱伝達を促進して管内の温度分布を小さくした。温度計測は内管充填層内を円筒中心軸上5点、同一の座標位置における内管外壁および外管充填層内を軸方向に3点ずつ、円周方向に3点ずつ、合計23点計測した。

#### 4. 研究成果

(1)東芝では球状のペレットが作製されていたが、本研究では初期吸収速度の向上および吸収完了時間短縮を図るべく、それぞれ比表面積の拡大および拡散距離の短縮が望める円筒形状での製作を試みた。LSペレットの作製方法は、東芝の特許<sup>(1)</sup>およびTG-DTAの結果から、以下のように決定した。

炭酸リチウムと二酸化けい素をモル比2:1で秤量し、900 で12時間焼成してLSに合成する。

LS1mol に対し、炭酸カリウムを0.1mol 添加し、ボールミルによる湿式粉碎で粒径を1~2μm に調整する。

LSと炭酸カリウムの合計量に対し、チタン酸カリウムウイスカ2wt%、セルロース10wt%、セラミックバインダー5wt%、純水60~65wt%を添加し、押出成形機により成形する。

自然乾燥の後、電気炉にて800 で3時間焼成する。

以上の工程にて作製したLSペレットの、TG-DTAによる繰り返し特性試験の結果を図2に示す。

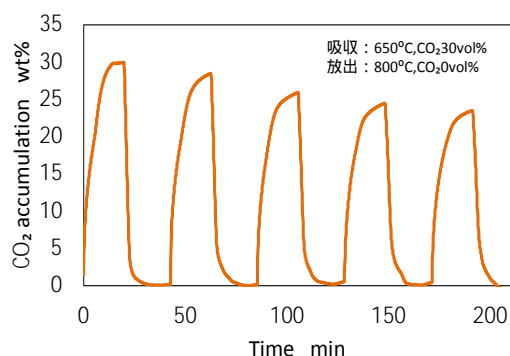


図2 LSペレットのサイクル特性

図2において吸収時間は20分間であり、初期は10分程度で最大吸収量に達した。また、5回目の吸収容量は初期の78.4%の容量を確保した。

(2)LSペレットの吸収挙動を模擬するには、反応速度係数、気相境膜係数、ペレットの有効拡散係数の導出が必要となる。また、化学反応速度は平衡分圧に依存する値であるが、

炭酸カリウムの添加により反応率に対して平衡分圧が変化するため、温度・反応率に対する平衡分圧を導出した。

反応速度係数  $K_c$  の導出について、LSペレットを構成する粒子は非常に細かいことから、粗さを加味した表面積を乗じた  $S'K_c$  をTG-DTAにより導出する。気相境膜の影響を低減するため、CO<sub>2</sub> 雰囲気100%の条件下で初期の吸収速度を計測した。温度条件を変更することでアレニウスプロットをとり、頻度因子  $A = 9.597 \times 10^{-6}$ 、活性化エネルギー  $E = 1.724 \times 10^4$  kJ/mol を導出した。

気相境膜係数  $K_f$  はシャーウッド数  $Sh$  から求める。一定の温度・CO<sub>2</sub>分圧の条件下で流量を変化させた実験結果から、シュミット数・レイノルズ数との関係で整理した式(1)に示す。

$$Sh = 1.12 + 0.6 \times Sc^{1/3} \times Re^{0.6} \quad (1)$$

ペレット内部の有効拡散係数  $D_{eff}$  を導出するにあたり、水銀ポロシメータによりペレットの細孔半径および気孔率  $\rho_p$  を導出した。平衡細孔半径は881nmであり、クヌーセン数が0.13であったことから、分子拡散とクヌーセン拡散の併存を考慮して多孔質体内の物質拡散係数  $D_{pore}$  を導出した。また、気孔率は46.8%であったが、反応の進行に伴い気孔率は減少し、最大吸収量に達した際には約30%となった。このことから、反応に伴い線形的に気孔率が減少するモデルを仮定し、修正Bruggemanの関係式にて整理した有効拡散係数を式(2)に示す。

$$D_{eff} = \rho_p \times D_{pore} \quad (2)$$

はTG-DTAの実験結果から推算し、2.8の値を用いた。

炭酸カリウムと反応生成物である炭酸リチウムは、混合することで溶融塩(溶体)が形成されるが、これはギブスエネルギー変化に起因するもの<sup>(2)</sup>であり、両化学種のモル比率により定められる。このことから平衡分圧は、温度のみならず反応率に対しても依存しており、温度およびCO<sub>2</sub>分圧により最大吸収量が変化すると考えた。溶体モデルによる計算値を実験結果と併せて図3に示す。同図より、695では十分に模擬したが、640では実験値との間にやや乖離があった。この原因として溶体の形成による表面エネルギーや添加物影響などを考慮していないため、更に検討の余地があると考えられる。

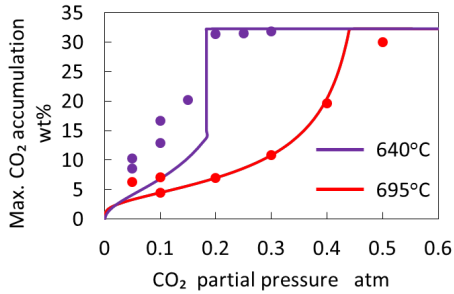


図3 CO<sub>2</sub>分圧と最大吸収量の関係  
(プロット：実験値，実線：計算値)

化学反応律速条件における計算精度の向上を目的に，化学種保存式の消滅項に化学反応式を連成させることでCO<sub>2</sub>がある幅を持った反応帯に浸透する非定常・等温の吸収モデル（以下，反応帯形成モデル）を構築した．反応帯形成モデルはLS内部の反応帯で化学反応と多孔質体内物質移動が同時に考慮され，吸収済みのCO<sub>2</sub>量（反応率）に依存して吸収速度も低下するモデルである．上記の～の結果を使用し，640におけるCO<sub>2</sub>濃度10%および660におけるCO<sub>2</sub>濃度30%での単粒子ペレットの吸収挙動模擬を実験結果と併せてそれぞれ図4および5に示す．

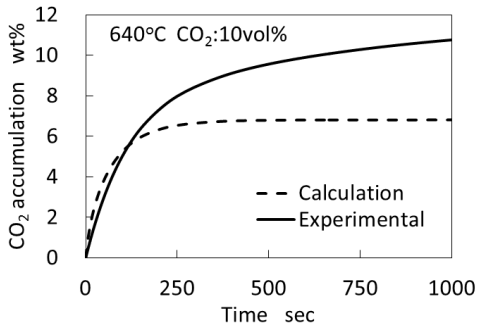


図4 吸収挙動の数値計算と実験結果の比較  
(CO<sub>2</sub>濃度10%)

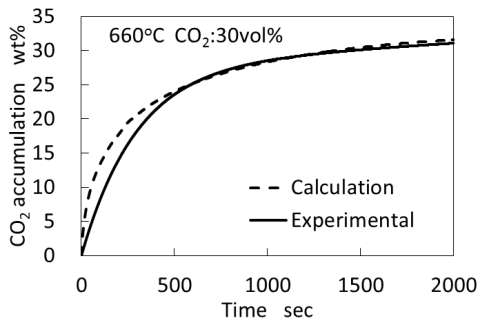
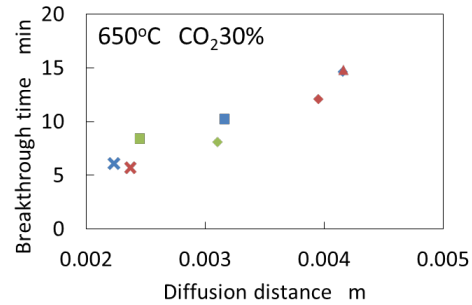


図5 吸収挙動の数値計算と実験結果の比較  
(CO<sub>2</sub>濃度30%)

最大吸収量に乖離のあった図4の低CO<sub>2</sub>濃度においては，吸収挙動にも乖離があるが，図5の高CO<sub>2</sub>濃度では数値計算結果が実験とはほぼ一致した．このことから，反応帯形成モデルの妥当性があると判断した．しかしながら，吸収初期の吸収速度を過大評価しており，要

因として計算上では炭酸カリウムが極微小な粒径および均一な分布を持つことを想定しているが，実際には粒径および分布の観点から，ギブスエネルギーが減少する混合状態になるまでタイムラグがあると考えられる．

円筒型のLS単粒子の形状設計を実施した．高さ，内径および外径の3パラメータを変更し，前述の方法で8種類のペレットを作製した（作製には一部外注での工程を含む）．TG-DTAでの吸収試験において破過時間を求めた結果を図6にまとめた．同図から高さおよび厚さが小さいほど破過時間が短縮されることを確認した．なお，8種類のペレットの初期吸収フラックスおよび重量変化%はそれぞれ7.5%および2.5%以内に収まっており，いずれもロットの差異は無視できるレベルにあることを確認した．



番号	高さ mm	外径 mm	内径 mm	厚さ mm	R	拡散距離 m	破過時間 min	凡例
1	4.50	4.50	1.75	1.38	1.64	$3.16 \times 10^{-3}$	12.6	■
2	2.35	4.65	2.15	1.25	0.94	2.45	8.05	■
3	4.50	4.45	0.45	2.00	1.13	4.15	16.3	◆
4	3.60	4.75	0.60	2.08	0.87	3.95	11.1	◆
5	2.20	4.50	0.60	1.95	0.56	3.10	8.64	◆
6	3.55	4.55	0	2.28	0.78	4.16	13.7	▲
7	4.95	2.70	0.95	0.88	2.83	2.23	6.31	×
8	3.75	2.60	0.60	1.00	1.88	2.37	4.78	×
ave	3.68	4.09	0.89	1.60	1.33	3.20	10.0	

図6 作製した形状の異なるペレットの一覧および拡散距離に対する破過時間の関係

設計は円筒状LSの吸収挙動を反応帯形成モデルにて数値計算することによって実施した．図7～9には，それぞれ円筒の外径 $D_o$ ，内径 $D_i$ および高さ $h$ をパラメータとした感度解析として温度650，CO<sub>2</sub>濃度20%の条件における吸収挙動の計算結果を示す．基準寸法は $D_o = 5$  mm， $D_i = 2$  mm， $h = 5$  mmとした．ペレットの外径が小さく，内径が大きく，高さが小さいほど吸収速度が速く，吸収完了までの時間が短縮された．これは，ペレット実体積が小さいほど，内部までのCO<sub>2</sub>拡散距離が短縮されるためであると考えられる．また，外径に対する高さの比（アスペクト比）が1以上になると，高さの変化に対して吸収速度に大きな変化が見られない．円筒状LSは半径方向および軸方向それぞれからCO<sub>2</sub>を吸収するが，半径方向は吸収が進行するにつれて界

面の面積が減少することにより吸収速度が徐々に小さくなる。一方、軸方向は界面の面積が減少しないため、吸収速度を維持できる。したがって、高さを大きくしても吸収速度に大きな差はないが、アスペクト比が小さくなると、主反応面が半径方向から軸方向へと徐々に移行していくため、吸収速度が大きくなると考えられる。

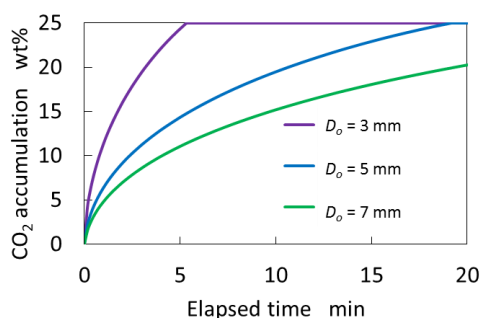


図7 吸収挙動への外径の影響  
( $D_i = 1 \text{ mm}, h = 5 \text{ mm}$ )

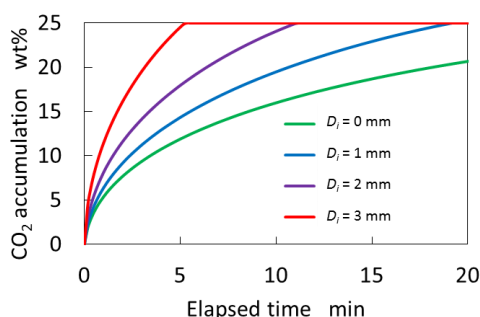


図8 吸収挙動への内径の影響  
( $D_o = 5 \text{ mm}, h = 5 \text{ mm}$ )

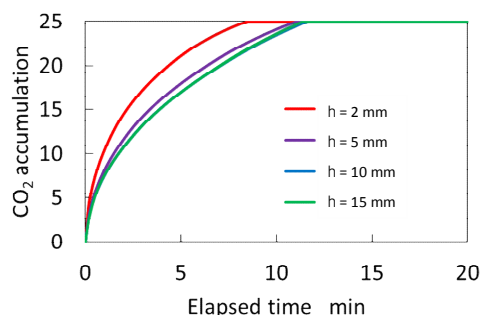


図9 吸収挙動への高さへの影響  
( $D_o = 5 \text{ mm}, D_i = 2 \text{ mm}$ )

(3) 充填層反応器を用いて吸収試験を実施するとともに吸収挙動を数値計算で予測した。LS 充填層の  $\text{CO}_2$  吸収量は充填層の時間・空間で積分した反応量として求められる。破過時間が短く、反応量を最大化させる  $\text{CO}_2$  分離回収システムの実用的な反応器設計と性能評価のためには、充填層反応器内の熱および物質移動をモデル化した数値解析による吸放出挙動の予測が必要である。図 10 に二次元充填層反応器モデルの概要図を示す。

本解析モデルは円筒状 LS を充填した反応器に高温ガスを流すことを想定し、反応器管内を軸対称とする二次元の非定常・不均質な充填層とした。LS の充填層は半径方向に空隙率の分布を持ち、管内壁近傍におけるは管内部よりも大きくなることから、半径方向に不均質な多孔質体として取り扱う。また、充填層内の軸方向流速  $u_z$  はが大きい管内壁近傍で最大値を取ることから、質量保存を満たすように軸方向流速  $u_z$  の半径方向分布を計算した。

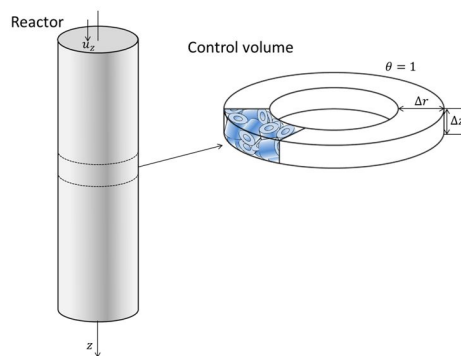


図10 二次元充填層反応器モデル

同図の通りコントロールボリュームを設定し、温度は不均質モデルとして粒子温度と流体温度を別々の従属変数として扱い、このほかの支配方程式における従属変数は充填層内流速、反応ガス成分 ( $\text{CO}_2$ ) 濃度である。なお、ペレット内の温度分布については、ピオ数が 1 より小さく、粒子・ガス間の熱伝達に比べて粒子内の熱伝導が十分速く、温度分布は非常に小さいと言えることから、本モデルでは粒子の温度はコントロールボリューム内では一定として扱った。ペレット表面濃度は充填層反応器内における  $\text{CO}_2$  濃度をバルク濃度として、充填層の表面物質伝達係数を式(1)で求めて計算した。

反応帯形成モデルによる単粒子の吸収挙動に基づき、大きな反応熱を伴う非定常・不均質な充填層反応器内における粒子・流体のエネルギー保存式および  $\text{CO}_2$  保存式を連成して数値解析することにより、充填層反応器における吸収挙動を予測した。実験条件は  $D_o = 5 \text{ mm}, D_i = 2 \text{ mm}, h = 5 \text{ mm}$  のペレットを充填した反応器で、 $600^\circ\text{C}$ 、 $\text{CO}_2$  濃度 20vol%、供給ガス量 1L/min とし、同条件での試験結果と併せて比較した吸収性能を図 11 に示す。同図より  $\text{CO}_2$  吸収量および充填層の温度ピークの移動については概ね模擬した。

円筒状 LS の形状変化による充填層反応器の吸収挙動を予測するためには、充填層反応器における空隙率の予測が必要である。充填層反応器においては、ペレットが小さいほど空隙率が低く、密に充填されるため、反応器単位体積あたりの吸収容量は増加すると考えられる。一方で、反応器空隙率が低下して圧力損失が増大する可能性も考えられる。そこ

で、ペレットの形状変化による反応器内空隙率予測について、F.Benyahia らの提唱する式<sup>(3)</sup>を導入した。反応器と同形状のアクリルパイプを用いて実験的に確認した反応器空隙率と計算結果を併せて図 12 に示す。球および円柱・円筒形状の反応器内空隙率について同式でほぼ予測されることを確認した。

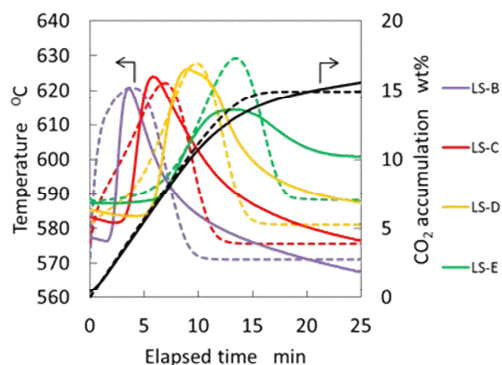


図 11 LS 充填層の温度および CO<sub>2</sub> 吸収量の計算結果と試験結果の比較

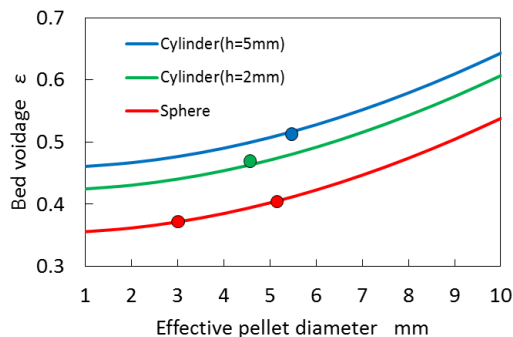


図 12 充填層反応器内空隙率の予測

本研究の結論を以下に述べる。

- 円筒状 LS 単粒子を用いた CO<sub>2</sub> 吸収性能試験から、初期吸収フラックス、単位質量当たりの CO<sub>2</sub> 吸収量はそれぞれ 0.70g/m<sup>2</sup>/sec、28wt%程度で一定となり、均一に内製されたことが確認された。
- 吸収速度を測定したところ、円筒状 LS において破過時間は拡散距離と正の相関であった。すなわち、高さ、厚さが小さい方が吸収速度は大きい。これは円筒状 LS の内径が大きく、高さが小さいほど充填層の比表面積が増大するため、高い吸収速度を維持するとして数値解析の結果と一致する。
- 同形状 LS ペレットの充填層を用いて、CO<sub>2</sub> 吸収試験から球状 LS と吸収性能を比較したところ、最大 CO<sub>2</sub> 吸収速度は 1.4 倍程度向上し、CO<sub>2</sub> 吸収速度が 5%低下するまでの時間の破過時間に対する割合は 1.5 倍程度向上した。

- 円筒状 LS の内径が大きいほど充填層の吸収容量は減少するが、吸収完了時間は短縮された。すなわち、吸収容量の増加と吸収完了時間の短縮はトレードオフの関係にある。

#### < 引用文献 >

- (1) 株式会社東芝, 特開 2006-255560, 2006, 9.28
- (2) 田中敏宏, 合金と平衡状態図, 溶接学会誌, 第 77 巻第 6 号 (2008), 32
- (3) Benyahia .F & O'Neill, K.E. 2005, Enhanced Voidage Correlations for Packed Beds of Various Particle Shapes and Sizes", Particulate Science and Technology, vol. 23, no. 2, pp. 169-177.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 2 件)

- (1) 津守悟, 中垣隆雄, 渡邊佑哉, 若狭弘隆, 溶体モデルによる温度と反応率に対する平衡分圧を考慮した CO<sub>2</sub> 吸収セラミックスの吸収挙動予測, 第 54 回伝熱シンポジウム, 2017. 5. 24-26, 埼玉県・大宮

- (2) 渡邊佑哉, 中垣隆雄, 許曙宏, 充填効率と拡散抵抗を考慮した CO<sub>2</sub> 吸収セラミックスの形状設計, 日本機械学会 2015 年度年次大会, 2015. 9. 13-16, 北海道・札幌

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

<http://www.f.waseda.jp/takao.nakagaki/research.html>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

中垣隆雄 (NAKAGAKI, Takao)  
早稲田大学・理工学術院・教授  
研究者番号: 30454127