

リチウム複合酸化物微粒子を懸濁させた高温溶融塩によるCO₂回収

研究代表者 慶應義塾大学工学部応用化学科 助教授 寺坂宏一

概要

高温においてCO₂を脱吸収できるリチウムシリケート微粒子を溶融塩中に懸濁させたスラリー気泡塔を提案した。このプロセスの実用性を検証するために、CO₂回収性能に及ぼすスラリー気泡塔へのCO₂ガス供給量、吸収材の量および懸濁微粒子濃度の影響を調べた。本プロセスは温度スイングによってCO₂を急速に脱吸収できた。また、吸収材の吸収・再生によりCO₂回収性能の低下は見られなかった。

1. 緒言

2005年2月16日に京都議定書が発効され、CO₂排出量削減のために、省エネルギー、エネルギー効率の改善、代替エネルギー開発などが進められている。わが国には2010年までに1990年におけるCO₂排出量よりも6%削減が求められている。代替エネルギー開発や省エネルギー社会への移行の模索は極めて重要であるが、もし現代的生活水準を望むのであれば、大幅なエネルギー削減は現実的ではなく、しばらくは化石燃料に依存せざるを得ない。

日本政府は図1に示すプロジェクトを進めてきた[1]。火力発電所、鉄鋼業、セメント工業などの大量CO₂排出源からCO₂を回収し、深海への投棄、海水への溶解、地中への隔離する技術が現在検討されている。

CO₂回収のための工業プロセスとしてはアミン吸収法があるが、燃焼排ガスに用いるには冷却が必要であることと、吸収材の再生に大きなエネルギーが必要であることから実用化は難しい。

Nakagawa [2]は高温でCO₂吸収可能な吸収材としてリチウムシリケートを提案した。この吸収材は700°CでCO₂を吸収し、850°CでCO₂放散するので、燃焼器からの高温排ガスを冷却せずに処理できる。また、原料となるシリカの埋蔵量は莫大なので低コストで製造できる。

基礎的な化学反応は次のように表される。

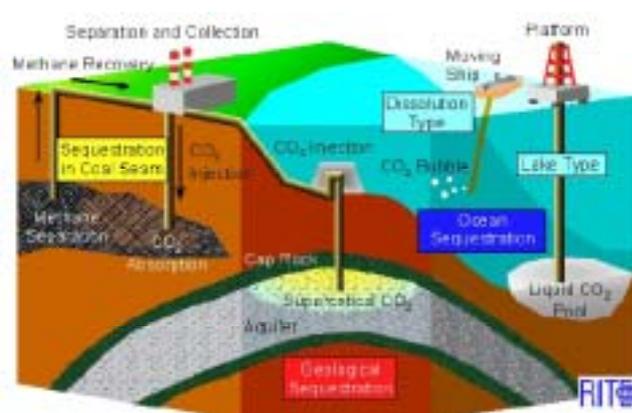


図1. いろいろなCO₂固定化プロジェクト案[1]

これは気固系可逆反応で、700°Cでリチウムオルソシリケート Li_4SiO_4 が CO_2 に接触すると、反応は右に進み、リチウムメタシリケート Li_2SiO_3 が炭酸リチウム Li_2CO_3 とともに生成される。逆に、850°Cでは逆反応が生じ、 CO_2 ガスが放出される。

加藤ら[3]および山田ら[4]は図2に示されたようなそれぞれ700°Cと850°Cで操作される2塔式の固定床システムを提案した。各固定床を交互に交換することにより、吸収材は連続的に CO_2 を吸収および放散できる。また、Essakiら[5]は反応速度を促進するために、リチウムシリケートに炭酸カリウムまたは炭酸ナトリウムを添加した。さらに、越崎ら[6]は工業ボイラーに対して固定床を用いたパイロット試験結果を報告した。しかし、一般的に固定床は大きな温度分布をもつので、この反応のように温度依存性が大きい場合には、深刻な問題が予測される。そのため、別のタイプの反応器が研究されている。

桑木ら[7]は2塔式の循環流動層システムを考案した。流動層は固体粒子の流動により反応器内の温度分布がより小さく、混合がよい。しかし、リチウムシリケート粒子の粒径は通常1ミクロンで、これは流動化させるには小さすぎる。Kimuraら[8]は図3に示したようなリチウムシリケート粒子造粒法を提案した。この特殊な流動化粒子を製造するために、少なくとも8段階の操作が必要である。

上記の反応(1)によって副生する炭酸リチウムの融点は726°Cで、これは吸収温度(700°C)と放散温度(850°C)の間である。従って、700°Cにおける吸収反応では、生成する炭酸リチウムは固体である。固体の炭酸リチウムがリチウムオルソシリケート表面を覆うと反応は低下する。一方、850°Cではリチウムメタシリケート表面の炭酸リチウムが融解して遊離する。もしリチウムメタシリケート表面から炭酸リチウムが失われると逆反応は生じない。

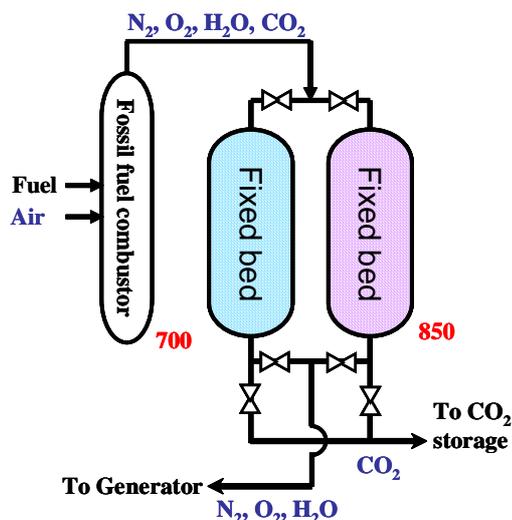


図2. 2塔式固定床を用いた CO_2 回収プロセス案[4]

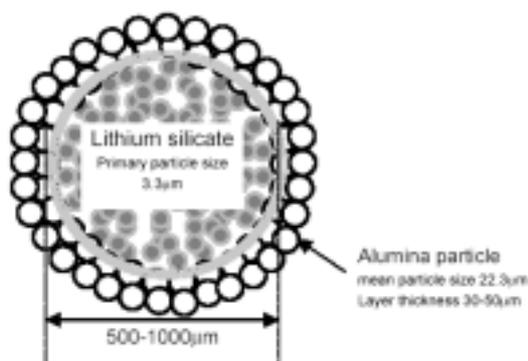


図3. 造粒されたリチウムシリケート流動化粒子[8]

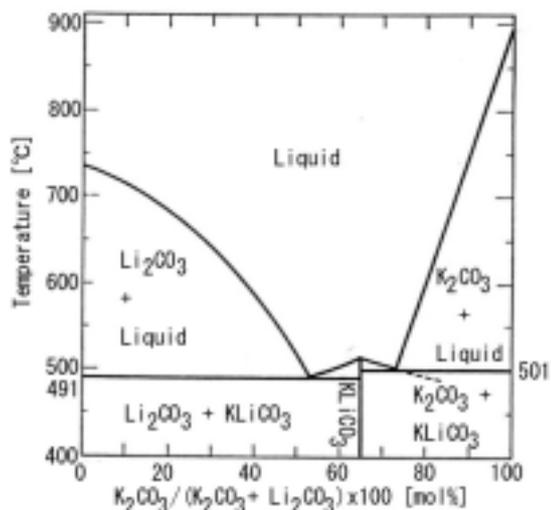


図4. 炭酸カリウム-リチウム相図[10]

一方、炭酸カリウム K_2CO_3 が炭酸リチウムに添加されると、共晶塩が生成する[10]。図4に炭酸カリウムと炭酸リチウムの相図を示した。共晶塩は適切な組成では700℃と850℃の間で液相を形成できる。従って、気相として高温燃焼ガス、液相として溶融塩、固相としてリチウムシリケートからなる反応系が実現可能である。

そこで本研究では、3相反応システムを提案した[9]。図5は固定床の代わりにスラリー気泡塔を利用した例である。CO₂が脱吸収する反応は既往の研究と同一であるが、CO₂が液相である溶融塩を通してリチウムシリケートに供給される点にオリジナリティがある。

提案されたシステムは次のような利点をもつ。CO₂ガスは溶融塩液相中で気泡を生成する。そのため、反応器内での滞留時間が他のシステムよりも長くなる。リチウムシリケート微粒子は溶融塩液相中に懸濁し排出ガスに飛沫同伴しない。そのため、粒子の特殊な調製が不要である。さらに、スラリー気泡塔は流動層よりも混合がよく、構造も単純であるので、温度分布も十分小さく、設計もより容易である。

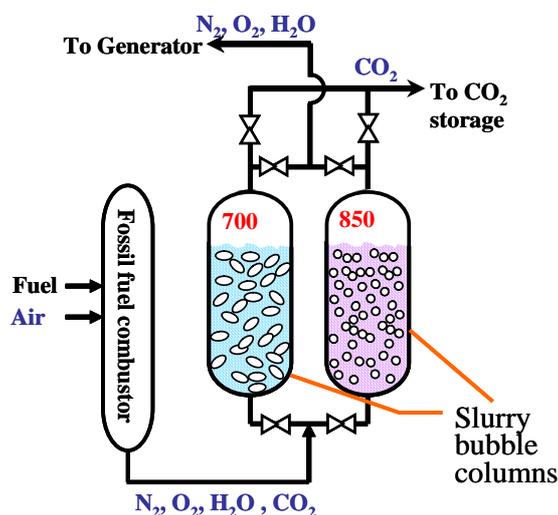


図5. 2塔式スラリー気泡塔によるCO₂回収プロセス案[9]

2. 実験

本システムの実用性を確認し、CO₂回収を実験的に観察するために、小型スラリー気泡塔を制作してCO₂ガスの吸収・放散実験を行った。

2.1 懸濁スラリーの調製

共晶塩のモル組成は最も低い融点となる510℃まで下げるために、図4の相図をもとに $K_2CO_3:Li_2CO_3 = 62:38$ に調製された。

850℃で溶融しないリチウムシリケート微粒子と共晶塩の混合物は本反応温度域では常にスラリーを形成する。

2.2 実験装置および実験操作

図6に実験装置の概略図を示す。スラリー気泡塔本体は内径31mm、高さ400mmのSUS316L製の円筒で、管状電気炉(アサヒ理化製作所)で700 - 850℃に加熱さ

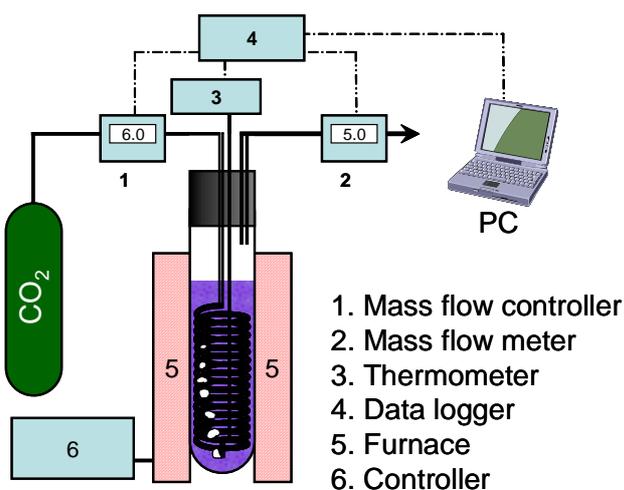


図6. 実験装置の概略図

れた。

CO₂ガスは溶融塩中に浸されたらせん状のステンレス管内で予熱され、その後ノズル管の下端からスラリー中にバブリングされた。CO₂ガスの質量流量は質量流量コントローラおよび質量流量計を用いて反応器の入出口両方で測定された。CO₂の吸収速度および放散速度は物質収支により求められた。すなわち反応器へのCO₂流入量から排出量を差し引いた質量流量が吸収速度と定義された。そのため負の値となる場合は放散速度となる。各ガス流量および温度はPCを用いて継続的に記録された。

2.3 操作条件

表1は実験条件を示している。本実験では、入口CO₂ガス流量 F 、固体リチウムシリケート質量 S 、溶融塩質量 L を操作パラメータとした。このときの全容積中に占めるリチウムシリケート微粒子の体積であるスラリー濃度 C は10~13vol%であった。

表1. 実験操作条件

CO ₂ ガス流入量 F [cm ³ /s] at STP	リチウムシリケート 仕込量 S [g]	溶融塩仕込量 L [g]	スラリー濃度 C [vol%]
4.0	15.00	76.99	13
4.5			
5.0			
6.0			
4.5	11.54	76.99	10
	13.03		12
	15.00		13
4.5	15.00	76.99	13
		88.53	12
		100.08	10

3. 結果および検討

3.1 ガス流量の影響

図7は $S=15.00$ gのリチウムシリケートと $L=76.99$ gの溶融塩においてガス流量 F を変化させたときのCO₂吸収の変化を示している。リチウムシリケートに吸収したCO₂を一旦放散除去するため、共晶塩を完全に溶融させるために、反応器は850°Cまで熱され、約1時間保持された。その後、反応器内の温度は図7のピンク色の線のように階段状に操作された。

温度が700°Cまで低下したとき、CO₂は急速に吸収され始めた。そして、リチウムシリケートが破過したとき、吸収は終了した。それから温度が再び850°Cになると、CO₂は急速に放散された。吸収速

度は供給ガス流量 F の増加とともに増加した。それゆえ、本実験条件下ではリチウムシリケートと CO_2 の反応律速ではなく、溶融塩相での CO_2 の物質移動律速と考えられた。

3.2 リチウムシリケート量の影響

図8は一定の溶融塩質量 L におけるスラリー中のリチウムシリケート質量 S の影響を示している。リチウムシリケートの質量が増加すればするほど、最大吸収速度および吸収量(図8のピーク面積)は増加した。

3.3 溶融塩量の影響

図9は一定のリチウムシリケート量 S におけるスラリー濃度 C の影響、すなわち溶融塩量 L の影響を示している。このとき、溶融塩量の変化は吸収速度に影響しなかった。従って、溶融塩量 L よりもリチウムシリケート量 S が重要であることがわかった。

3.4 繰り返し特性

工業用途に対しては、この反応システムの繰り返しに伴う安定性が重要である。そのため、吸収および放散操作をできる限り多く繰り返した。本研究では、テストは4周期連続して行われた。図10に示された実験結果では、 CO_2 吸収及び放散の性能の低下は観察されなかった。

4. 結論

リチウムシリケートを懸濁させた溶融塩は繰り返し、 750°C で CO_2 を吸収し、 850°C で放散できた。エネ

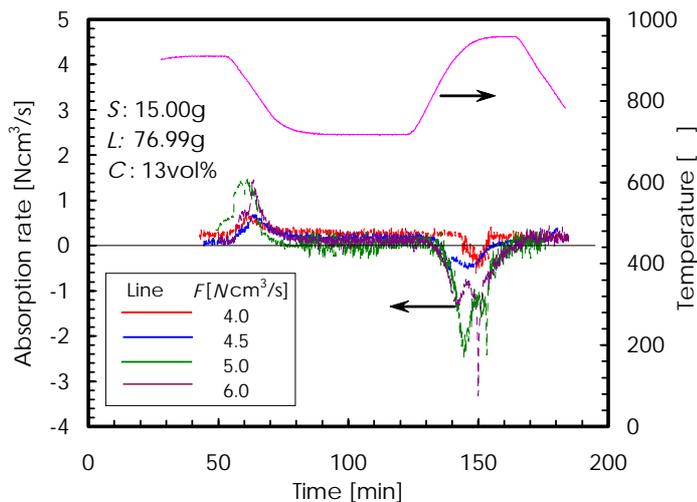


図7. CO_2 吸収・放散に及ぼす CO_2 供給量 F の影響

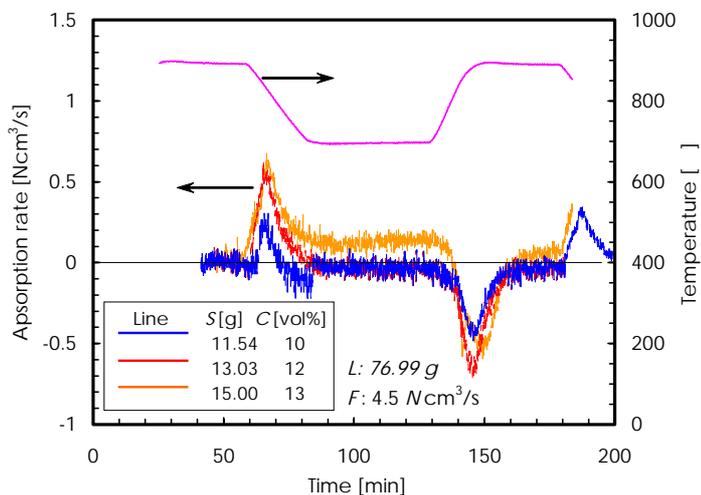


図8. CO_2 吸収および放散に及ぼす仕入りリチウムシリケート量 S の影響

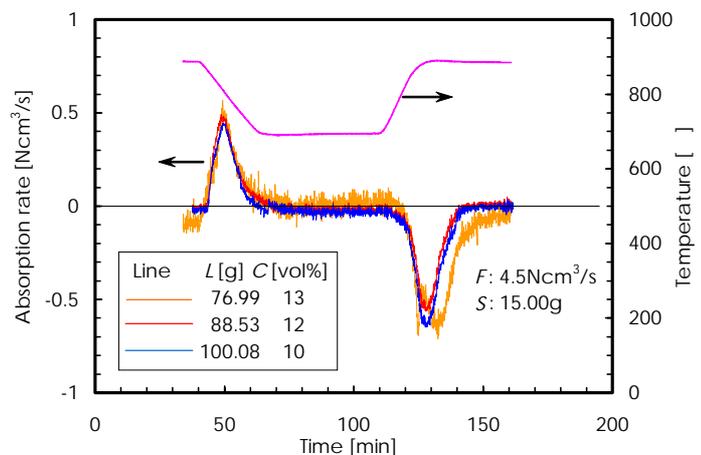


図9. CO_2 吸収・放散に及ぼす仕込溶融塩量 L の影響

ルギーバランス、固液中での反応メカニズム、流動および熱物質移動に関してより詳細な解析が必要であるが、スラリー気泡塔を用いた3相高温CO₂回収システムの実現の可能性が示された。

謝辞

この研究は2004年度JFE 21世紀財団の技術研究助成によって進展させることができました。ここに謹んで御礼申し上げます。

使用記号

- C 懸濁スラリー濃度, vol%
- L 仕込み溶融塩質量, g
- S 仕込みリチウムシリケート質量, g
- F 標準状態換算における反応器へのCO₂供給ガス流量, cm³/s

引用文献

1. (財)地球環境産業技術研究機構(RITE)CO₂貯留研究グループWebページ
<http://www.rite.or.jp/Japanese/lab0/choryu/choryu.html>
2. K. Nakagawa, *Fine Ceramics Report*, **17**, 256(1999)
3. 加藤雅礼, 中川和明, 大橋俊之, 外川英明:特開2000-262890 (2000).
4. 山田和矢, 中川和明, 萩原喜一:東芝レビュー, **56**, 15-18(2004)
5. K. Essaki, K. Nakagawa and M. Kato, *J. Ceramics Soc. Japan*, **109**, 829-833(2001)
6. 越崎健司, 加藤雅礼, 上本英雄: 化学工学会第70年会, Q315(2005)
7. 桑木賢也, 堀尾正靱, 久留島守広, 中川和明, 村田圭治:化学工学会第33回秋季大会,W126(2000)
8. S. Kimura, M. Adachi, K. Nishii, R. Noda and M Horio, 10th APPChE Congress (2004) 2A-12.
9. 寺坂宏一:特願2005-19112 (2005)
10. L. P. Cook and H. F. McMurdie, "Phase Diagrams for Ceramists, Volume I", Am. Ceramic Soc., USA (1984) 322-324.

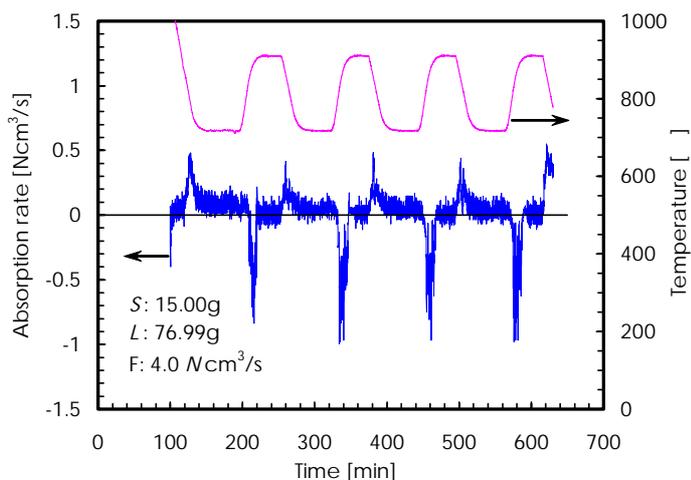


図10. 本システムの繰り返し特性