

気泡塔を用いた吸収剤懸濁液による
高温二酸化炭素回収

平成 25 年度

金 井 由 悟

主 論 文 要 旨

報告番号	㊦ 乙 第	号	氏 名	金井 由悟
主 論 文 題 目： 気泡塔を用いた吸収剤懸濁溶融塩による高温二酸化炭素回収				
(内容の要旨) 地球温暖化対策のため、大気中への CO ₂ 放出量削減に寄与する二酸化炭素回収貯留技術(CCS)の開発が進んでいる。しかし技術の実用化には CCS 全コストの大半を占める CO ₂ 分離回収コストの低減が不可欠である。現状、高温燃焼排ガスからの CO ₂ 回収は熱回収されたのち常温付近で操作されているので、高温を維持したまま高純度 CO ₂ を直接回収できれば、高効率な燃焼前回収システムとの併用が期待できるだけでなく、高温により高活性な CO ₂ はポリマー原料や化学原料として用途が期待でき、廃棄物貯留ではなく CO ₂ 再資源化も期待できる。 そこで、高温ガス中から直接回収を行えるリチウムシリケート(Li ₄ SiO ₄)微粒子懸濁溶融塩スラリー気泡塔による高温 CO ₂ 回収システムを提案した。気泡塔の重要な設計パラメータであるガスホールドアップ ε_G や物質移動容量係数 $k_L a$ を予測する方法は既に確立されているが、既往の研究の殆どすべては空気-水道水系で行われており、高温溶融塩系での知見はほぼ存在しない。従って、本研究の実験成果は今後高温での気液接触装置として応用が期待できる高温溶融塩気泡塔の設計データとしても重要である。 本論文では、Li ₄ SiO ₄ 懸濁溶融塩スラリー気泡塔を提案し、CO ₂ ガス吸収反応過程のメカニズムの解明と最適操作条件の探索を行った。また、気泡塔の設計に不可欠な物質移動挙動に関する知見を得るため、CO ₂ の高温炭酸塩中への溶解度及び物質移動係数を測定し、以下の成果を得た。 Li ₄ SiO ₄ 溶融塩スラリーへのガス吸収実験により、連続的な CO ₂ 脱吸収が温度スイングにより可能であることを確認した。また本研究対象の総括反応吸収プロセスは、気泡内ガス中の CO ₂ 分子が液相中へ溶解および物理的輸送される物質移動過程と、Li ₄ SiO ₄ 微粒子表層での化学反応によって消費される反応過程からなり、物質移動過程が律速となっていると推測した。また固相である吸収剤 Li ₄ SiO ₄ 粒子の存在の影響を明らかにし、最適操作条件を明らかにするため、ガス空塔速度 U_G およびスラリー濃度 C_S の影響を検討した。ガス空塔速度の増加とともに塔内の物質移動が促進され、CO ₂ ガス吸収速度が増加した。一方、スラリー濃度 $C_S < 15$ wt% では、 C_S の増加とともに吸収量は増加したが、 $C_S = 5$ wt% 付近で吸収量は飽和し、 $C_S > 15$ wt% で減少に転じた。また、スラリー液高の増加に伴いガス滞留時間が増加し、CO ₂ 回収率が上昇した。 また、ほとんど研究が進んでいない高温溶融系での CO ₂ の $k_L a$ を 600 K から 1200 K の広い温度域で測定し、 $k_L a$ に及ぼす温度の影響を明確化した。すなわち CO ₂ の $k_L a$ は温度の上昇と共に減少し、ガス空塔速度の増加と共に上昇した。 以上に示した気泡塔を用いた吸収剤懸濁溶融塩による高温 CO ₂ 回収システムの基礎研究により、CCS 技術における分離回収コストの低減と回収後の新たな CO ₂ 再利用が期待できる。また、高温液相である溶融塩を用いた気泡塔内での物質移動挙動について解明したことで、高温下での高速気液系反応などへの応用が期待される高温溶融塩気泡塔の設計や実用化が期待できる。				

SUMMARY OF Ph.D. DISSERTATION

School Science for Open and Environmental systems	Student Identification Number	SURNAME, First name KANAI, Yugo
Title Hot carbon dioxide recovery using absorbent suspended in molten salt in bubble column		
Abstract <p>As a viable approach to reduce greenhouse gas, CO₂ capture and storage (CCS) technology is highly anticipated. In order to realize the CCS technology, it needs to reduce the CO₂ recovery cost which consists mostly of overall cost of CCS. Although almost all existing CO₂ recovery processes can be only operated at room temperature and they require the cooling of flue gas before recovery, if hot CO₂ recovery was realized, it makes possible not only a new CO₂ recovery options in high temperature like pre-combustion separation, but also new application of collected CO₂ such as CO₂ polymerization process.</p> <p>Then, hot CO₂ recovery system using lithium composite oxides and molten lithium carbonate in a slurry bubble column was proposed to remove CO₂ from flue gas and pre-combustion effluent gas. There existed so much study to predict the gas holdup and volumetric transfer coefficient, $k_L a$ which are essential parameter to design the bubble column. However almost those studies were carried out in air-water system at room temperature and there were no knowledge to predict the mass transfer parameter in molten salt system at high temperature. This study is important also as a basic study of the mass transfer in molten salt bubble column.</p> <p>In this study, the CO₂ gas absorption mechanism of the system was studied and the operational condition was optimized for scale-up of the system. Likewise, CO₂ solubility and mass transfer volumetric coefficients was studied to investigate the mass transfer behaviour in molten salt bubble column.</p> <p>The results showed that the lithium composite oxide could reversibly absorb and strip CO₂ gas at high temperature, the rate-controlling step of the system existed in the physical mass transfer process, the CO₂ absorption rate increased linearly by increasing the superficial gas velocity, the CO₂ absorption rate increased with increasing the slurry concentration up until 5 wt% then saturated, and decreased in the concentration over 15wt%.</p> <p>CO₂ liquid phase volumetric mass transfer coefficients, $k_L a$ were determined at the temperature from 673 K to 1173 K and Influence of temperature on $k_L a$ was revealed, i. e. The $k_L a$ decreased with increasing temperature.</p> <p>The result of the study showed the possibility of reduce of CO₂ recovery cost and proposed the new application of collected CO₂ in CCS technology and knowledge of mass transfer in molten salt in bubble column could be used for design of bubble column at high temperature which is expected as a reactor of fast reaction in gas-liquid system.</p>		