



これらの新しいCO₂吸収材料は、CO₂と反応しやすい酸化リチウムと安定なセラミックスである酸化ジルコニウムもしくは酸化珪素を複合させた粉末状の物質で、酸化リチウムが酸化物の粒子から出入りすることでCO₂の吸収と放出が繰り返し進行する。体積比で約500倍のCO₂を吸収できる非常にコンパクトな吸収材であることから、装置の小型化に大きく貢献し得るものである。また、室温から700℃までの従来にない広い温度範囲で繰り返し使用できるという独特の性質から、熱を有効に利用するシステム上の工夫が可能となり、CO₂の分離エネルギーを大きく低減させることが期待される。

このセラミックスを図1に示すユングストローム空気予熱器の技術を応用した回転再生式CO₂分離器に用い、CO₂を分離・回収するものである。

ユングストローム空気予熱器は、ボイラー燃焼排ガスの熱を回収するため、蓄熱体を回転させることにより、排ガスの顕熱を吸収し、それを燃焼用空気側で放熱して熱交換を行うものである。本方式は事業用および産業用火力発電プラントの排ガス熱交換器として、広く国内外で使用されている。

一方、回転再生式CO₂分離器は、蓄熱体にハニカム状に形成したセラミックスを用いるもので、概念図を図2に示す。燃焼排ガス中に含まれているCO₂を吸収したセラミックスは、回転してCO₂循環ガス（CO₂100%）にCO₂を放出することによりCO₂を分離する。

3. CO₂分離性能の解析

3.1 解析のモデル

回転再生式CO₂分離器における熱移動および物質移動に関する数値解析を行い、そのCO₂分離性能を評価する。図3は解析モデルの概略図である。ロータの回転軸方向距離を z 、回転方向角度を θ とし、回転方向に向かって高温のCO₂放出部（以後、高温放出部と称する）、冷却部そして低温

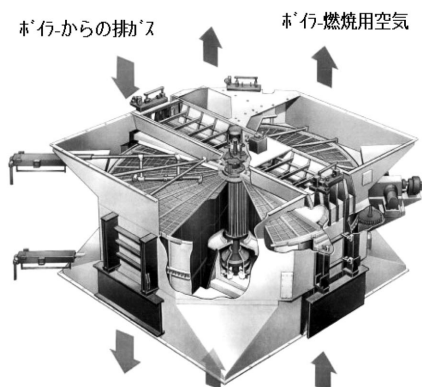


図1 ユングストローム空気予熱器

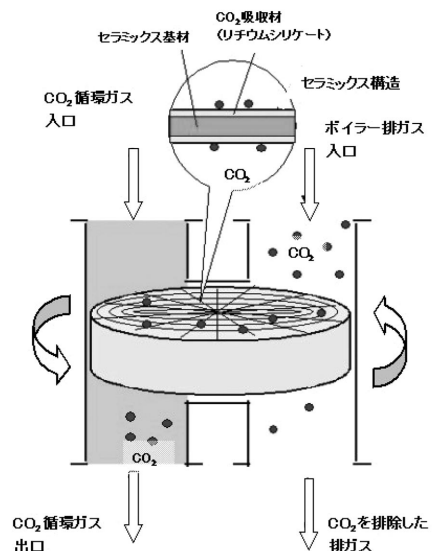


図2 回転再生式CO₂分離器の概念図

のCO₂吸収部（低温吸収部と称する）の3領域に分割されている。高温放出部では高温のCO₂が、冷却部および低温吸収部では燃焼ガスがいずれも分離器上部から回転軸方向下向きに流れ込む。解析モデルにおいて以下のことを仮定する。（1）ロータ内のCO₂吸収材を兼ねた蓄熱材（以下、充填材という）は材質、形状ともに一様で、単位体積当りの伝熱面積、空間率はロータ全体で均一である。（2）両流体および充填材の半径方向の温度分布は一様とする。（3）熱伝導の影響は無視する。（4）両流体間の差圧およびロータにおけるもれは無視する。

3.2 基礎方程式

基礎方程式は高温放出部、冷却部、低温吸収部の各領域における流体および充填材の熱量保存式およびCO₂保存式で構成されている。充填材の熱量保存式においてはCO₂放出・吸収時の吸熱・発熱を考慮している。低温吸収部における方程式は次の通りである。

流体の熱量保存式

$$\rho_f C_f \delta \frac{\partial T_f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} (\rho_f C_f \delta u T_f) = h_c A^* (T_{wc} - T_f) \cdots \cdots (3)$$

充填材の熱量保存式

$$\frac{\partial T_{wc}}{\partial t} + \omega \frac{\partial T_{wc}}{\partial \theta} = \frac{h_c A^* (T_f - T_{wc})}{\rho_w C_w (1 - \delta)} + \frac{h_{GCO_2} G_{CO_2, ABS}}{\rho_w C_w (1 - \delta)} \cdots \cdots (4)$$

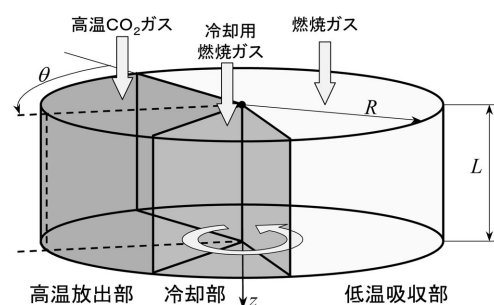


図3 解析モデル概略図

流体のCO₂保存式

$$\frac{\partial}{\partial t} (Y_{CO_2} \rho_f) \delta + \frac{\partial}{\partial z} (Y_{CO_2} \rho_f u_c) \delta = -G_{CO_2, ABS} \quad \dots\dots\dots (5)$$

充填材のCO₂保存式

$$\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial t} + \omega \frac{\partial m_{CO_2}}{\partial \theta} = G_{CO_2, ABS} \quad \dots\dots\dots (6)$$

上式では周方向の回転による流体が保有する熱や物質の移動項は省略している。ここで ρ_f , $C_{f,c}$, $T_{f,c}$ は流体の密度, 比熱, 温度, ρ_w , C_w , T_w は充填材の密度, 比熱, 温度, u_c は流速, Y_{CO_2} は流体中のCO₂の質量分率, m_{CO_2} は充填材単位体積当たりのCO₂蓄積質量, h_{GCO_2} は充填材がCO₂1kg吸収したときの発熱量である。 $G_{CO_2, ABS}$ は単位体積, 単位時間当たりのCO₂吸収量, ω は回転角速度, A^* は充填材単位体積当たりの伝熱面積, δ は充填材空間率, h_c は熱伝達率, t は時間である。 $G_{CO_2, ABS}$ は文献⁵⁾ による吸収量を式で表す。質量保存式および運動量保存式は考慮せず, 流体の流速は入口条件で一定とする。境界条件として, 流体については入口 ($z=0$) で温度およびガス組成を与え, 充填材については各領域の回転方向後部出口の温度およびCO₂蓄積量を次の領域の入口条件としている。

ガスの比熱, 粘性係数および熱伝導率はCHEMKIN[®], 9), 10) より求めた。充填材でのCO₂の放出・吸収速度は温度とCO₂濃度の関数として実験式から求める。高温放出部および冷却部も同様の保存式が成り立つ。充填材の伝熱面積 A^* および空間率 δ は7 mm × 7 mmの断面に肉厚1 mm, 0.2mmの吸収材を塗布したものを想定し, $A^* = 457 \text{ m}^2/\text{m}^3$, $\delta = 0.64$ とする。熱伝達率 h_c は通常のレイノルズ数とプラントル数の関数で与えられる³⁾。

高温放出部および冷却部も同様の式が成り立つ。

3.3 解析手法と解析条件

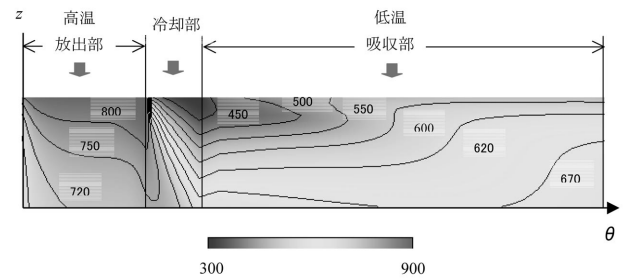
上記の基礎方程式を流体温度, 充填材温度, 流体中CO₂濃度および充填材中のCO₂蓄積質量を従属変数として差分化する。解析法については, まず適当な初期値を与え, そこから逐次的に時間積分し, 定常解は時間的に従属変数が変化しない結果から得る。

解析条件を以下に示す。ロータの高さ L は1.5m, 半径 R は9.9mである。高温放出部, 冷却部, 低温吸収部の占める各領域の体積比率はそれぞれ角度比で5/24, 2/24, 15.5/24である。角度比1.5/24は各領域の分離帯である。分離帯は断熱で反応はないとしている。差分格子は各領域内において z 方向, θ 方向のいずれも等間隔の格子であり, 格子数は z 方向は3領域いずれも50, θ 方向は高温放出部50, 冷却部20, 低温吸収部50である。高温放出部に流入する流体は純CO₂であり, 流量は $3.5 \times 10^6 \text{ kg/h}$, 温度は高温放出部入口で900℃である。冷却部および低温吸収部には燃焼ガスが流入し, その組成は体積分率でN₂:CO₂:O₂:

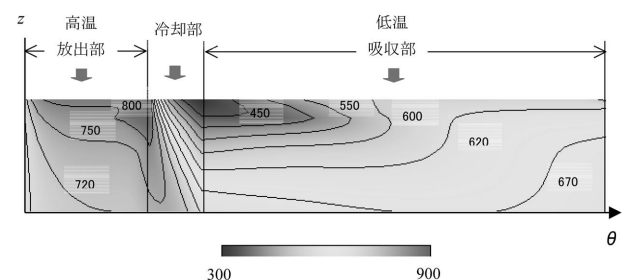
H₂O = 73:15:4:8 である。流量はいずれも $1.0 \times 10^6 \text{ kg/h}$ で, 温度は冷却部入口で375℃, 低温吸収部入口で500℃である。ロータの回転数は0.04rpmである。

3.4 解析結果

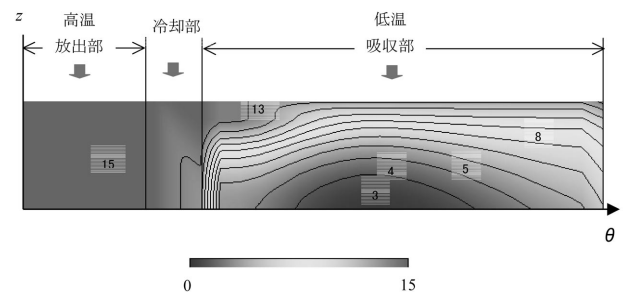
図4および図5に解析結果を示す。図4は(a)流体温度,



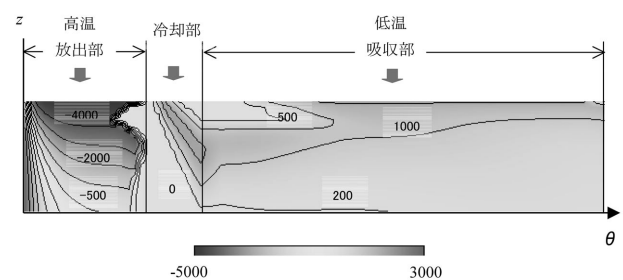
(a) 流体温度 (℃)



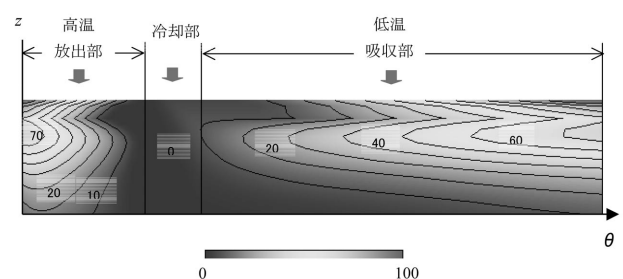
(b) 充填材温度 (℃)



(c) 流体中CO₂濃度 (Vol%)

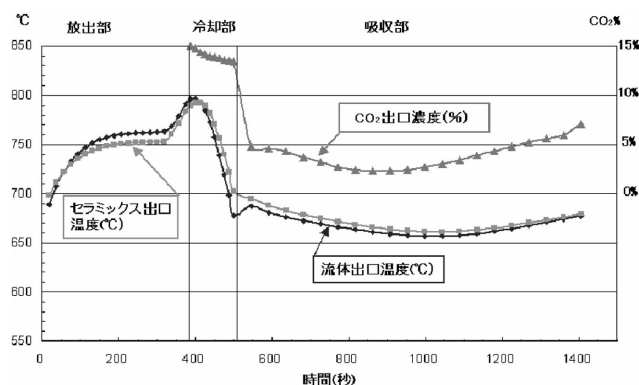


(d) CO₂吸収速度 (kg/m³h)



(e) CO₂蓄積量/限界蓄積量 (%)

図4 解析結果

図5 CO₂分離器出口状態

(b) 充填材温度, (c) 流体中CO₂濃度, (d) 充填材CO₂吸収速度および(e) 充填材CO₂蓄積量/限界蓄積量である。各図の横軸は回転方向, 縦軸は流体の流動方向を表している。これから次のことがいえる。

- (1) 流体温度と充填材温度の差は小さい。これはロータの回転が非常に小さいこと、充填材が微細構造となっていることによる。
- (2) 高温放出部での流体および充填材の温度が回転方向に上昇するが、充填材から周囲ガスへのCO₂を放出するときは吸熱が起これ、高温放出部後半で放出するCO₂がなくなり、吸熱反応が生じなくなり温度が上昇するためである。
- (3) 冷却部は充填材の温度をCO₂吸収に適した温度に下げるために設けているが、冷却部でも一部CO₂吸収がある。
- (4) 低温吸収部では回転方向 (θ 方向) および流れ方向 (z 方向) に向かって充填材の温度が上昇する。CO₂吸収の速い温度領域が右上がりの帯状に形成される。
- (5) (e) の充填材中のCO₂蓄積率について低温吸収部の z 方向上流側において急に変化している箇所は、(d) から分かるように吸収速度の高い位置と対応する。そのため蓄積率の高い領域が流体入口付近よりも下流側に構成される。次にこの状態の充填材が高温放出部へ移動し、この領域でのCO₂放出速度は高温流体流入付近が大きく、下流に向かって小さくなる。そのためCO₂蓄積率の低い充填材上流側

で先に放出が終了し、一方蓄積率の高い下流側ではCO₂放出が遅れ、 θ 方向後部まで充填材に残る傾向がある。などがわかる。

図5はCO₂分離器出口の流体温度、充填材温度およびCO₂濃度である。

この条件のもとで得られた結果から、流入したCO₂質量に対する分離したCO₂の割合は76.1%程度である。

4. むすび

提案した回転再生式CO₂分離器は回転式熱交換器の実績を持つメリットを利用して、高性能CO₂吸収、放出特性をもつセラミックスを組み込んだもので、その吸収量は76%を超えることを示した。

参考文献

- 1) 外務省ホームページ (地球環境-京都議定書)
(<http://www.mofa.go.jp/mofaj/gaiko/kankyo/kiko/cop3/>).
- 2) OECD Energy Balance (1989-1999).
- 3) 日本機械学会, 伝熱工学資料 改訂第4版 (1986), 265-266.
- 4) K. Nakagawa and T. Ohashi; A Reversible change between lithium zirconate and zirconia in molten carbonate, Electrochemistry, Japan, 67-6 (1999), 618-621.
- 5) M. Kato and K. Nakagawa; New series of lithium containing complex oxide, lithium oxide, for application as a high temperature CO₂ absorbent, Journal of Ceramic Society, Japan, 109-11 (2001), 915-918.
- 6) 関西電力ホームページより
(http://www.kepc.co.jp/rd/topics/1999/t_3.htm).
- 7) 東京電力ホームページより
(<http://www.tepco.co.jp/company/rd/kaihatsu/taisei/energy/etkankyo/kyutya/kyutya-j.html>).
- 8) R. J. Kee, F. M. Rupley and J. A. Miller, Chemkin-II; A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas phase chemical kinetics, SAND89-8009B (1991).
- 9) R. J. Kee, G. Dixon-Lewis, J. Warnatz, M. E. Coltrin and J. A. Miller; A Fortran computer code package for the evaluation of gas-phase multicomponent transport properties, SAND86-8246 (1986).
- 10) R. J. Kee, F. M. Rupley and J. A. Miller; The Chemkin thermodynamic data base, SAND87-8215B (1990).

協賛行事ごあんない

「超高温材料国際シンポジウムXVⅢ」について

主 催：(株)超高温材料研究センター, 山口大学工学部,
山口県 他
日 時：平成16年6月3日(木)・4日(金)
場 所：ときわ湖水ホール (宇部市沖宇部254)
テーマ：「耐熱繊維複合材料の特性と宇宙航空用途への展望」

問合せ先：(株)超高温材料研究所内
超高温材料シンポジウム事務局
事務局長 松村 義一
宇部市大字沖宇部573-3 (〒755-0001)
TEL 0836-51-7007 FAX 0836-51-7011