

■ 技術報告 ■

発電用ボイラー排ガスからのCO₂回収試験

Results of Carbon Dioxide Recovery Test from Fossil-fired Power Plant's Flue Gas

清 原 正 高*

Masataka Kiyohara

1. はじめに

近年、世界的に注目されている地球温暖化問題は、その主要な原因物質とされるCO₂が人間生活の基本である燃焼という行為によって発生するものであることから、経済・社会のあり方そのものに密接不可分の関係にある問題といえる。

我が国は、2000年時点のCO₂排出量を1990年レベルで安定化することを目標にしており、本年6月のリオデジャネイロでの地球サミット（国連環境開発会議）でも、CO₂および他の温室効果ガスの排出量を1990年代の終りまでに従前のレベルに戻すことを目的として政策および措置することが合意された。

電気事業での対応策は、省エネルギーの推進、原子力および自然エネルギーへの転換、火力発電効率の向上などを主体として取り組むこととしているが、長期的にはCO₂の分離回収、固定化（再資源化）技術開発を行う必要がある。

これらの対応策の一つとして、関西電力では化学吸収法によるCO₂の分離回収技術の研究開発を三菱重工業（株）と共同で進めているので、その中間結果の概要を紹介する。

2. ボイラー排ガスの成分

火力発電所ボイラー排ガス中には、少量の硫黄酸化物、窒素酸化物、ばいじんの他にCO₂が含まれている。その成分の例を表1に示す。これらの成分のうち、硫黄酸化物、窒素酸化物およびばいじんの処理技術は、排煙脱硫装置、排煙脱硝装置、電気集じん器等により、既に確立されている。しかし、CO₂は、これらの微量成分と比較して桁違いに量が多い。火力発電所の排ガス量は、600MW級の天然ガス焚ユニットで約

表1 火力発電所排ガス成分の例

成 分	石炭焚	石油焚	天然ガス焚
CO ₂ vol%	13	11	9
O ₂ vol%	4	3	3
N ₂ vol%	71	73	71
H ₂ O vol%	12	13	17
SO _x ppm	*50以下	*50以下	—
NO _x ppm	*45以下	*20以下	**10以下
ばいじん mg/Nm ³	*10以下	*10以下	—

注) *脱硝装置、脱流装置、電気集じん器出口

**脱硝装置出口

1,700,000m³N/hであり、これに含まれるCO₂を回収率90%で分離回収すると、その量は約245t/hとなる。CO₂全量を分離回収しようとする、非常に大きな設備とエネルギーが必要であり、さらに分離回収した大量のCO₂の処理が問題となってくる。

3. 化学吸収法の概要

化学吸収法は、吸収液との化学反応を利用して、CO₂を分離回収する方法である。CO₂は酸性であるので、いずれも吸収液は塩基性である。一般的には、アルカノールアミンまたは炭酸カリの水溶液が使用されている。吸収液は、排ガスの組成、圧力、温度、吸収後の排ガス組成に応じて決められる。吸収液の選定指針としては、根拠は明確ではないが、Ten-nysonの図表¹⁾が有名である。火力発電用ボイラー排ガスは、ほぼ大気圧であり、CO₂の分圧が1~2psiであることから、アルカノールアミン水溶液が適していると判断される。

アルカノールアミンは、少なくとも1つのヒドロキシ基と1つのアミノ基を持っている。一般に、ヒドロキシ基は、蒸気圧の低減と水への溶解性増加の役目を持ち、一方のアミノ基は、酸性ガスを吸収するために必要な塩基性を水溶液に与えると考えられる。

モノエタノールアミン（MEA）のような一級アミンの水溶液がCO₂を吸収するために用いられる場合の主な反応は、次のように表すことができる。

* 関西電力㈱総合技術研究所環境技術研究センター所長
〒661 尼崎市若王子3丁目11-20

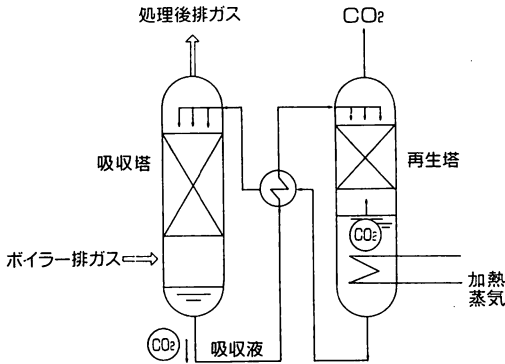
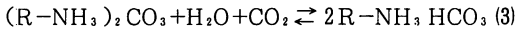
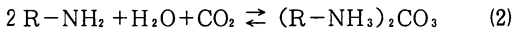
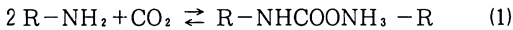


図-1 アルカノールアミンを用いたCO₂分離回収プロセスの原理



式(1)に示されるようなカルバミン酸のアミン塩を生成する反応は、直接的な反応であり、反応速度も速いが、アミン1モル当りCO₂0.5モルの反応が限界となる。

式(2)に示される炭酸塩および(3)に示される重炭酸塩を生成する反応は、CO₂がアミンと反応する前に、水と反応して炭酸や重炭酸を生成し、これがさらにアミンと反応するため、反応速度が遅い。

通常の条件では、これらの反応生成物は、蒸気圧が高いので、溶液中の平衡組成はCO₂の分圧により変化する。また、これらの化合物は、温度を上げると蒸気圧が急激に増大するので、熱を加えることにより溶液からCO₂を追出すことが可能である。図-1にアルカノールアミン系の吸収液を用いたCO₂分離回収プロセスの原理図を示す。

4. 研究開発のねらい

関西電力では、類似の技術である湿式排煙脱流装置を開発した実績を持っており、その技術の応用が可能であること、および化学吸収法によるCO₂分離回収が化学工業等において広く用いられていることから、本法が火力発電用として最も実用化の期待できる技術であると判断し、重点的に研究開発を行っている。

アルカノールアミンを用いた化学吸収法は、既に燃焼排ガスからのCO₂分離回収に用いられているが、現状では食品用に限られている。大容量火力発電プラントの排ガスからCO₂を分離回収する場合は、回収の目的、処理対象ガスの組成が異なるため、この技術

を適用する当たり、次のようなねらいで研究を行っている。

- ① エネルギー消費量の低減
- ② 大容量化
- ③ 排ガス中の不純物による影響の低減
- ④ アミンロスの低減

5. 研究開発の概要

試験研究として、総合技術研究所構内の化学実験棟における基礎実験、堺港発電所における小規模基礎試験、南港発電所におけるパイロットプラント試験を実施している。さらに、エンジニアリング部門によるフィージビリティスタディも並行して行っており、これらの結果を相互に反映させながら、総合的に研究開発を進めている。

5.1 化学実験棟における基礎試験

アルカノールアミンを使用したCO₂分離回収では、吸収液の再生のために多量の熱を必要とする。この再生エネルギーを節減するための新方策として、平成4年2月に総合技術研究所構内に化学実験棟を設置し、高性能吸収液の開発に着手した。

ここでは、数多くのアミン化合物から、ヒンダードアミンを中心に、CO₂の吸収能力が高いものをスクリーニング試験によって抽出するとともに、反応熱の測定を行った。

ヒンダードアミンとは、アミン化合物のアミノ基(-NH₂)の近くに体積の大きな原子団(例えば-CH₃)を配置させることによって、その原子団とアミノ基との間に電子的な力を作用させ、アミノ基とCO₂との結合を阻害し、(1)式に示されるカーバメートの生成を妨げるようにしたアミンである。

このヒンダードアミンとCO₂との反応は(2)式、(3)式によるものが主となると考えられる。従って、速い反応は期待しにくいのが、最終的にアミンの重炭酸塩を形成するところまで考えると、アミン1モルに対してCO₂1モルが反応することになり、吸収液利用効率の向上が期待できる。また、反応熱が少なく、化学吸収法で問題になっている吸収液再生熱量の低減が期待できる。

図-2にスクリーニング試験結果の一例を示す。ヒンダードアミンの欠点は、一般にCO₂吸収速度が遅いことであるが、CO₂吸収速度の速い吸収液の抽出も行っており、その結果から堺港発電所の小規模基礎試験装置で実ボイラーの排ガスを用いて実施したCO₂

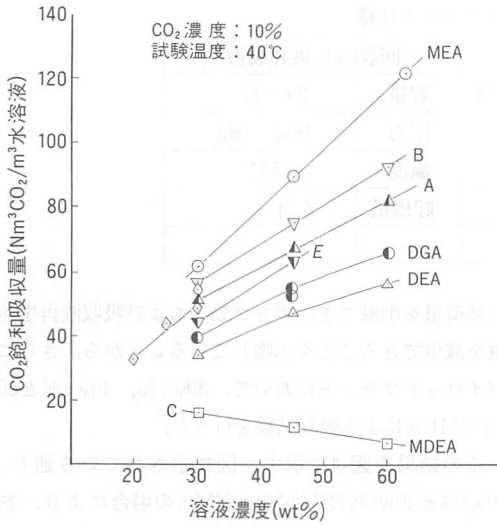


図-2 各種吸収液のCO₂飽和吸収量

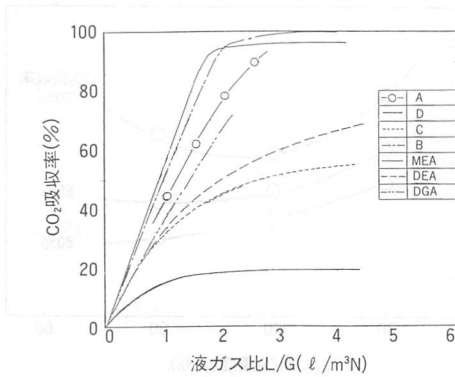


図-3 各種吸収液のCO₂吸収率
(堺港発電所小規模基礎試験装置)

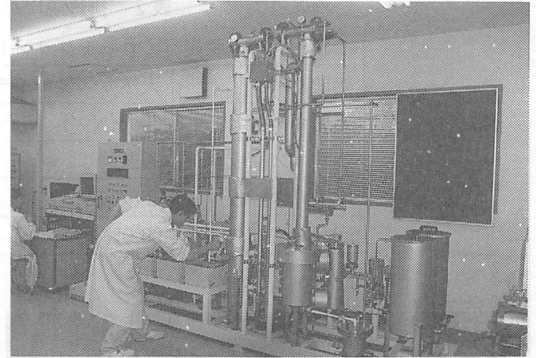
吸収試験結果の一例を図-3に示す。

さらに、平成4年10月には、化学実験棟内に写1に示す吸収再生連続試験装置を設置し、各種吸収液の比較試験を開始したところである。

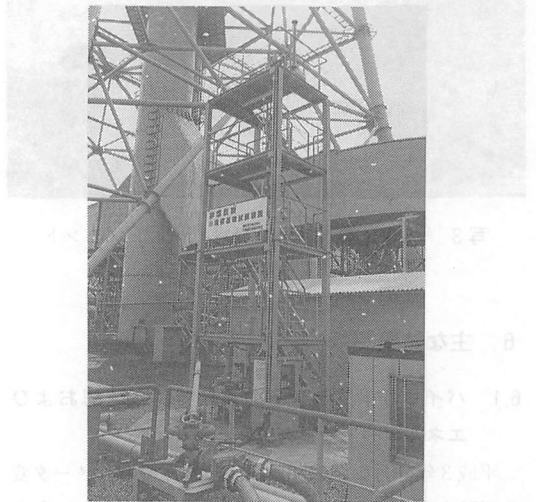
これらの試験では良好な結果の得られた吸収液については、南港発電所のパイロットプラントにおいて総合的な試験を行い、新吸収液としての実用化を目指すことにしている。

5.2 堺港発電所における小規模基礎試験

平成2年4月、堺港発電所の構内に、化学吸収法によるCO₂分離・回収システムの吸収塔の部分に相当する小規模基礎試験装置（処理ガス量：2 m³N/h）を設置した。本装置は、高さ約8mの濡壁式の反応塔であり、試験ガスには実運転ボイラーの排ガスを使用している。外観を写2に示す。



写1 CO₂吸収再生連続試験装置



写2 堺港発電所排煙脱炭小規模基礎試験装置

本試験装置を用いて、前項の基礎試験で抽出した吸収液について、各種パラメータを変化させたCO₂吸収特性試験を実施している。

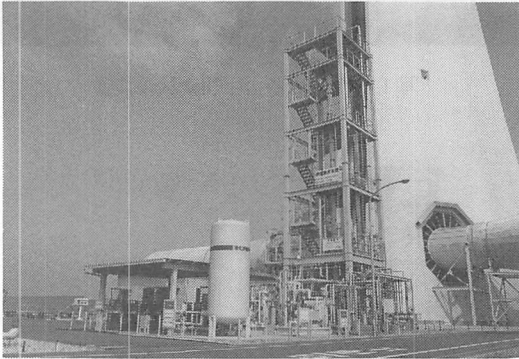
5.3 南港発電所におけるパイロットプラント試験

当社で最初に設置した堺港発電所小規模基礎試験装置での試験結果を一部反映させた形で、南港発電所構内に排煙脱炭パイロットプラントを設置し、平成3年4月から試験を開始した。

パイロットプラント試験装置は、燃焼排ガスからのCO₂回収についてのライセンスを有する米国フロア・ダニエル社の技術を適用したものである。さらに、平成4年3月、回収CO₂の液化装置を設置し、CO₂分離回収から液化までの総合的な試験を開始した。これらの仕様と外観を表2と写3に示す。

表2 排煙脱炭パイロットプラント仕様

排煙脱炭パイロットプラント		回収CO ₂ 液化装置	
処理ガス	天然ガス焚ボイラー排ガス	容量	2t/日
処理ガス量	600m ³ N/h	圧力	18kg/cm ² g
炭酸ガス回収率	90%	温度	-25℃
炭酸ガス回収量	2t/日	貯槽量	4.5t
回収炭酸ガス純度	99.9%	—	—



写3 南港発電所排煙脱炭パイロットプラント

6. 主な結果

6.1 パイロットプラントの運転特性の確認およびエネルギー消費量の確認

平成3年4月の試験開始以降、種々のパラメータ変化試験を実施し、化学吸収法および装置が排ガス負荷変化に柔軟に対応できる特性を持っていること、回収CO₂純度が非常に高いこと（99.93～99.98% vol）、CO₂回収率が液ガス比と吸収液再生用加熱蒸気量によって制御可能なことが確認できた。

連続運転状態での設計点における消費エネルギーは次のとおりであった。

・蒸気消費量 $0.900 \times 10^6 \text{ kcal/t-CO}_2$
(2.3 kg/cm²g蒸気)

・電力消費量 120kWh/t-CO₂

6.2 エネルギー消費量の削減試験結果

(1) 高濃度モノエタノールアミン (MEA) 試験吸収液循環量の削減による省エネルギーを目的として、小規模基礎試験装置において高濃度MEA水溶液を用いたCO₂吸収試験を実施した。

その結果、MEA濃度を高くすると、より小さい液ガス比で同じCO₂吸収率が得られることが分かった。

このことは、高濃度のMEAを使用すると、吸収液

の循環量を削減でき、ポンプ動力および吸収液再生熱量を減少できることを示唆していることから、さらにパイロットプラントにおいて、30wt%、40wt%と50wt%MEAによる吸収試験を行った。

この結果を図-4に示す。図に示されている通り、40wt%と50wt%の方が30wt%MEAの場合により、約10%の蒸気消費量を削減できた。

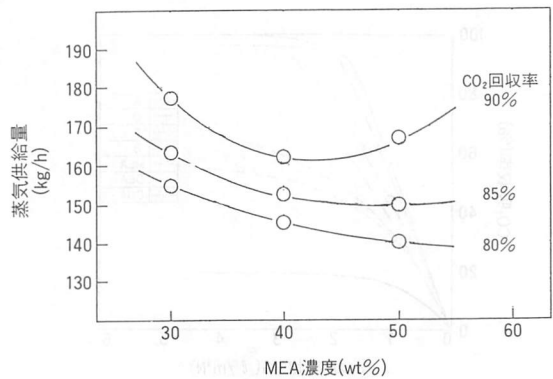


図-4 MEA濃度と蒸気消費量の関係

高濃度MEAは、腐食性の増加が懸念されるため、化学試験棟において腐食試験を実施中である。既に、高濃度MEAは炭素鋼に対する腐食性が強いという結果が得られているので、高濃度MEAを使用する場合は、従来以上の腐食防止対策が必要である。

(2) 吸収塔温度変化試験

CO₂吸収率の温度特性を把握するため、小規模基礎試験の濡れ壁吸収塔の温度を30～78℃に変化させ、CO₂吸収率の変化を求めた結果、図-5に示す通り、この範囲の温度では、吸収率は大きく変化しないことが分かった。これは、平衡データとは異なる傾向を示しており、CO₂吸収性能は、反応速度の影響が大きいことを示唆している。

これを再確認するため、パイロットプラントにおいて、CO₂吸収塔の温度変化によるCO₂吸収特性試験を行った。

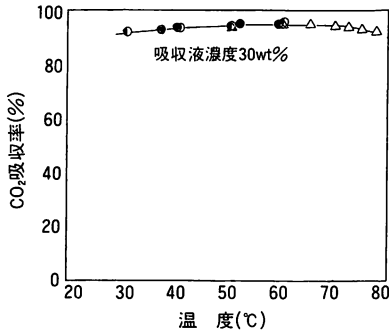


図-5 濡れ壁吸収塔温度とCO₂吸収率の関係 (堺港発電所小規模試験装置)

その結果、吸収塔出口吸収の温度を上昇させても、CO₂吸収率はほぼ一定であった。このことは、ボイラー排ガスの冷却システムを簡素化できることを示唆している。

6.3 アミンロスおよび排ガス中の不純物の影響

パイロットプラント試験の結果では、アミンロスは2 kg/t-CO₂であった。

アミンロスは、ガス流中への同伴飛沫、蒸発、アミンの化学的劣化によって起こる。パイロットプラントは吸収塔出口に水洗工程があり、ガス流中への同伴飛沫は少ないと考えられる。実際には、吸収塔出口ガスからアンモニアが検出されたこと、および熱安定性塩の分析結果から、アミンロスの大部分は、アミンの分解と熱安定性塩の生成によるものと考えられる。

一般にアルカノールアミンは、酸化による劣化を受けやすい。MEAも酸化脱アミン反応を起し、その結

果、ギ酸、アンモニア、置換アミンおよび高分子ポリマーを生成する。CO₂との反応でも副反応が生じ、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン(HEED)を生成すると言われている。HEEDは強塩基性であり、その炭素塩は通常のMEA再生温度では再生が困難であるため、系内に蓄積する。HEEDは吸収液の吸収能を低下させるのみならず、鉄に対してキレート剤として作用し、鋼材を激しく腐食させる。このため、適時リクレーマを運転し、HEEDを熱安定塩として蒸留分離する²⁾。

また、一般の燃焼排ガスに含まれるSO₂とNO_xも酸性ガスであり、アミンと化合して通常の吸収液再生温度では再生できない劣化物を生成する。そこで、これらの酸性ガスの影響を把握するため、SO₂とNO_xを含有する排ガスからのCO₂吸収テストを実施した。その結果の概要は、次のとおりであった。

- 排ガス中にSO₂とNO_xが0~60ppm含まれる場合でも、CO₂吸収性能には影響がない。
- NOとN₂OはMEAには吸収されない。NO₂は一部が吸収され、SO₂はほぼ100%吸収される。

上記のようにSO₂とNO₂は溶媒と反応し、溶媒ロスの原因となるので、化学吸収法によってCO₂分離回収を行う場合は、事前にSO₂の濃度を十分低下させる必要がある。

6.4 火力発電所への適用と省エネルギー(フィージビリティスタディ)

パイロットプラントテスト結果から、ボイラー排ガスからCO₂を1kg回収するためには、約900kcalの熱エネルギーを要することが分かっており、この値が

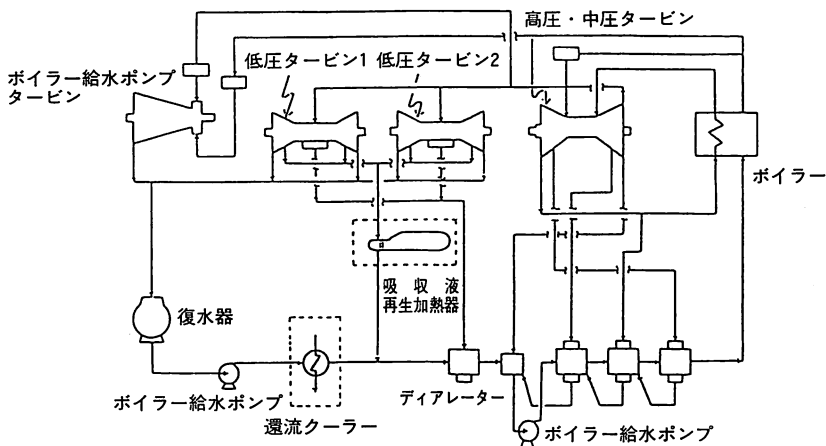


図-6 火力発電CO₂分離回収システム蒸気系統の例

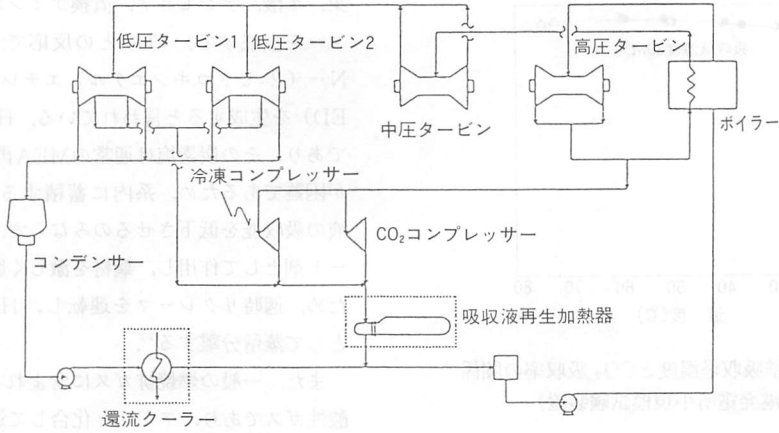


図-7 火力発電CO₂分離回収液化システム蒸気系統の例

ら、600MW天然ガス燃焼ボイラー排ガス中のCO₂を分離回収するために必要なエネルギーを試算すると次のようになる。

- ・CO₂回収量 : 245t/h (回収率90%)
- ・吸収液再生熱量 : 221×10⁶ kcal/h
- ・動力(ブロワ, ポンプ) : 8600kW

これらの値の内、吸収液再生熱量は、ボイラーにおける燃焼熱量の約19%に相当し、動力は発電量の約1.4%に相当する。

吸収液再生加熱器の伝熱効率を考慮に入れると、吸収液再生のための熱源としては130~160℃程度の蒸気が必要である。発電プラント全体のエネルギー有効利用を考えると、高温高圧の蒸気によって発電し、3kg/cm²程度まで膨張した低圧蒸気の一部を吸収液再生用

として利用する方法が妥当である。このような方法を適用した例を図-6に示す。このシステムでは、抽気凝縮熱を利用して吸収液を再生し、さらに再生塔還流クーラーからの排熱を用いてボイラー給水を予熱するという形で熱を回収するものである。このシステムを天然ガス燃焼火力発電所に適用した場合には、低圧タービン抽気に伴う発電量の低下は、約7.9%となり、動力との合計で9.3%の出力低下になると試算される。

回収CO₂の液化を考慮すると、図-7に示すように高圧タービン排気を用いてCO₂コンプレッサタービン及び冷凍コンプレッサタービンを駆動し、その低圧排気を吸収液再生用として利用することにより、総合的な発電ロス低減が可能である。

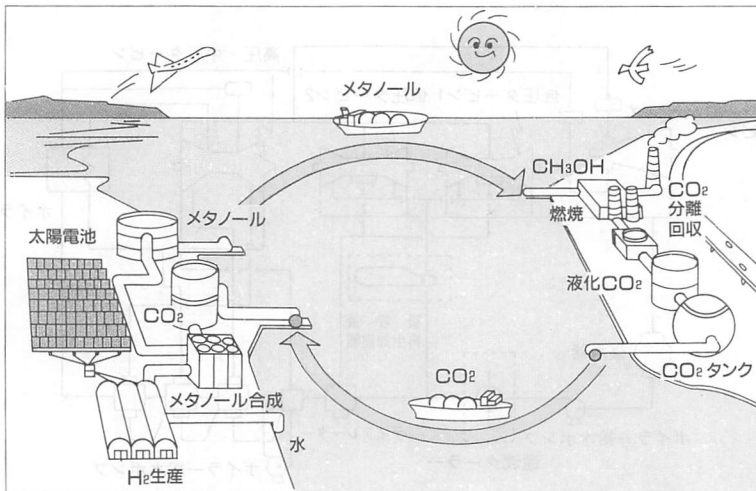


図-8 CO₂リサイクルシステムの例

7. CO₂ の処理技術開発への取り組み

大気へのCO₂ 排出量を抑制するためには、排ガスからCO₂ を回収する技術とともに回収CO₂ を固定、有効利用あるいは処分する技術の開発が必要である。当社では、図-8 に示すCO₂ リサイクルシステムの構築を目指し、下記の研究を重点的に行っている。

- ・CO₂ からのメタノール合成
- ・自然エネルギーによるメタノール合成用酸素生産

8. おわりに

以上、関西電力で実施している化学吸収法によるCO₂ 分離回収技術の開発状況の概要を紹介した。

これまでの研究によって、ボイラー排ガスからの

CO₂ 分離回収は、省エネルギーや信頼度向上に関する種々の試みが発現されれば、将来の実用化が期待できると考えている。

我々は、さらに分離回収したCO₂ のグローバルなリサイクルシステム構築に向けて、社外研究機関との密接な連携を図りつつ、積極的に研究開発を行っており、これらの研究を通じて、地球温暖化問題の解決に対し、貢献できることを望むものである。

参 考 文 献

- 1) R. N. Tennyson R. P. Schaaf ; Guidelines can help choose proper process for gas-treating plants, Sour Gas. Processing and Sulfur Recovery 17~21
- 2) 川井利長 ; 炭酸ガス回収技術, (株) NTS 264~265

協賛行事ごあんない

「第27回空気調和・冷凍連合講演会募集」について

1. 共 催 日本冷凍協会, 日本機械学会,
空気調和・衛生工学会
2. 協 賛 化学工学会, 日本建築学会他
3. 開催日 平成5年4月26日(月)~28日(水)
4. 会 場 総評会館
(千代田区神田駿河台3-2-11)
5. 応募資格 講演発表者は、いずれかの共催学
協会の会員であること
6. 申込締切日 平成5年1月13日(水)必着
7. 原稿締切日 平成5年2月26日(金)必着
(いずれも消印有効ではありません)

8. 参加登録者 一般2,000円, 学生無料
9. 講演時間 講演12分, 討論5分
10. 原稿用紙 1,292字詰め4枚(指定用紙有)

■ 申込・問い合わせ先

〒169 東京都新宿区北新宿1-8-1 中島ビル3F
 (株)空気調和・衛生工学会

第27回空気調和・冷凍連合講演会係

TEL 03-3363-8261(代)

FAX 03-3363-8266