

# 燃焼後CO<sub>2</sub>回収技術における 吸収液劣化メカニズムの解明と長寿命化

Degradation Mechanism and Refinement of Amine Solvent for Post-Combustion Carbon Dioxide Capture Technology

王 淑娟

宮池 潔

小川 斗

北村 英夫

■ WANG Shujuan

■ MIYAIKE Kiyoshi

■ OGAWA Takashi

■ KITAMURA Hideo

火力発電所は大量の二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) を大気中に排出するため、地球温暖化の大きな要因の一つになっている。そのため、CO<sub>2</sub>回収・貯留 (CCS: Carbon Dioxide Capture and Storage) は、火力発電所から排出されるCO<sub>2</sub>を大きく削減する技術として期待されている。東芝はCCSの実現に向け、ボイラ燃焼排ガスからアミン溶液を用いてCO<sub>2</sub>を分離する燃焼後CO<sub>2</sub>回収技術を開発している。

今回、清華大学(熱工学系) - 東芝エネルギー・環境研究センターにおける共同研究として、排ガス中の二酸化硫黄 (SO<sub>2</sub>) によるアミン溶液の劣化と、それによるCO<sub>2</sub>吸収性能の低下について検証し、更にイオン交換処理によるアミン溶液の再生の効果を評価した。

Carbon dioxide capture and storage (CCS) is expected to play a significant role in reducing carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) emissions from coal-fired thermal power plants, which are one of the main causes of global warming due to their large volumes of CO<sub>2</sub> emissions.

With the aim of realizing CCS technology, Toshiba has been developing a post-combustion CO<sub>2</sub> capture technology using amines as a chemical solvent to separate CO<sub>2</sub> from boiler flue gas. As part of joint studies at the Tsinghua (DTE) -Toshiba Energy & Environment Research Center in China, Tsinghua University has clarified the mechanism of amine solvent degradation and reduction of CO<sub>2</sub> absorption performance by sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) in exhaust gases. Furthermore, the effectiveness of a method for the refinement of amine solvent using ion-exchange treatment has been confirmed.

## 1 まえがき

現在、世界の電力需要は年間20兆kWhを超え、更に毎年2%以上の伸びが予想されている<sup>(1)</sup>。これに対して、電源は火力発電が67%を占めており、その経済性や燃料確保の安定性の利点から、火力発電の電源容量は今後も増加すると見られている<sup>(1)</sup>。一方、火力発電所で石炭や天然ガスなどの化石燃料を燃焼させると、大量のCO<sub>2</sub>が発生し、地球温暖化の大きな原因の一つになることが指摘されている。そのため、火力発電所から排出されるCO<sub>2</sub>を捕獲し、地中などに隔離貯留するCCSの早期実現が望まれている。

東芝は、地球環境にやさしい将来の火力発電として、ゼロエミッション火力発電の実現を目指しており、火力発電所のボイラ燃焼排ガスからCO<sub>2</sub>を効率良く分離回収する技術を開発している。この技術は燃焼後CO<sub>2</sub>回収方式と呼ばれる技術で、新設プラントだけでなく、設置スペースさえあれば既設プラントにも適用可能であり、CCSの普及に適した技術である。

清華大学(熱工学系) - 東芝エネルギー・環境研究センターでは、共同研究のテーマの一つとしてこのCO<sub>2</sub>分離回収技術の開発(以下、共同研究と呼ぶ)を取り上げた。

ここでは、共同研究の概要と主な成果について述べる。

## 2 共同研究の概要

燃焼後回収方式では、CO<sub>2</sub>を吸収しやすいアミン溶液を用いた化学吸収法を用いる。これは、燃焼排ガス中に含まれるCO<sub>2</sub>をアミン溶液で吸収し、その後吸収液からCO<sub>2</sub>を解離させることで、CO<sub>2</sub>だけを分離して回収する方法である。東芝はこの化学吸収法において、高性能のアミン溶液の開発とプロセス最適化の両面で開発を行っている。経済的なCO<sub>2</sub>分離回収システムを実現させるためには、CO<sub>2</sub>を解離させる際に必要になるエネルギーを最小化することに加えて、アミン溶液の長寿命化など多くの課題がある。

そこで共同研究では、フェーズ1としてアミン溶液の劣化をテーマにした。そのスケジュールを図1に示す。

アミンの劣化には熱劣化や酸素劣化などとともに、排ガス中の硫黄酸化物(SO<sub>x</sub>)による劣化がある。火力プラント排ガス中のSO<sub>x</sub>濃度は、石炭の種類や脱硫装置の性能などに依存するが、脱硫装置なしの場合300~1,000 ppm、脱硫装置付きの場合30~300 ppm程度である。SO<sub>x</sub>は一般にアミンとの結合力が強く、その結果CO<sub>2</sub>回収能力の低下を引き起こすことが懸念される。このため、SO<sub>x</sub>によるアミン溶液の劣化メカニズムと、CO<sub>2</sub>回収システムで許容できるSO<sub>x</sub>濃度を把握することは、脱硫設備のコスト低減とアミン吸収液の寿命延伸にとって重要である。そこでフェーズ1では、排ガス中のSO<sub>x</sub>による

	2008年上期	2008年下期	2009年上期	2009年下期	2010年上期
実施項目	試験装置設計	試験装置製作、据付		試運転	
				参照試験 (SO <sub>2</sub> 無添加)	SO <sub>2</sub> 添加試験

図1. CO<sub>2</sub>分離回収技術に関する共同研究フェーズ1のスケジュール — アミン溶液の劣化をテーマに2008年から開始し、2010年上期に完了した。  
Schedule of joint studies phase 1 at Tsinghua (DTE)-Toshiba Energy & Environment Research Center

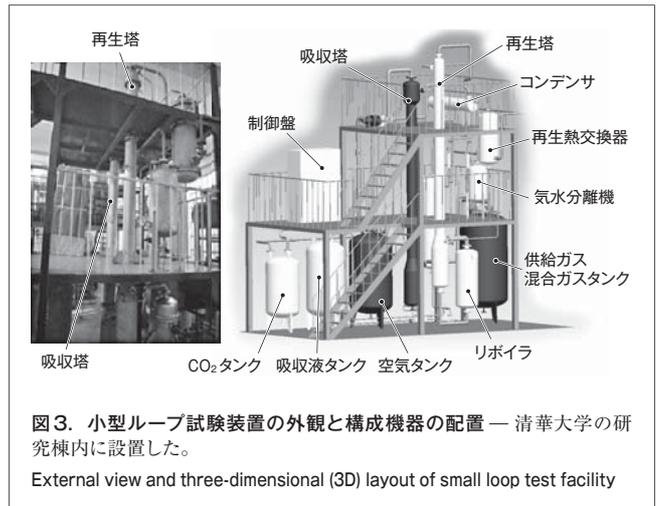
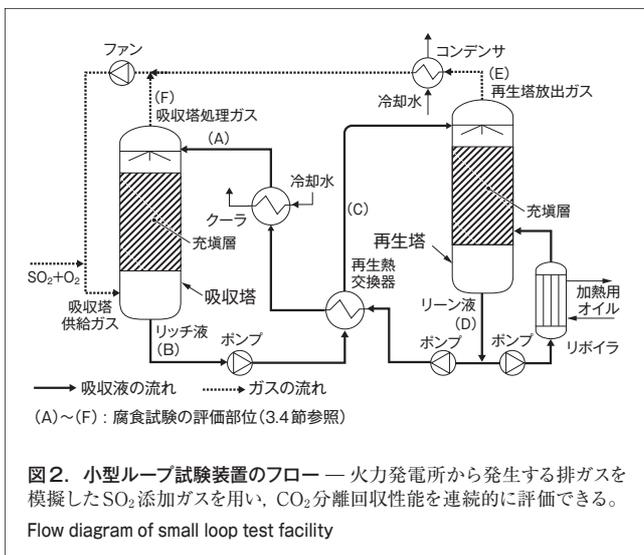
アミン溶液の性状劣化とCO<sub>2</sub>回収能力の低下の把握、及び劣化したアミン溶液のイオン交換処理による再生検証を行った。また同時に、試験装置材料の腐食についても評価した。これらを実施するために、吸収液の基礎物性を評価するための“濡れ壁試験装置”，及びSO<sub>2</sub>を含む模擬ガスを用いてCO<sub>2</sub>分離を行うシステムとして“小型ループ試験装置”を清華大学で設計及び製作した。

### 3 共同研究の成果

#### 3.1 小型ループ試験装置

小型ループ試験装置のフローを図2に、外観と構成機器の配置を図3に示す。

供給ガスは濃度約12 vol%のCO<sub>2</sub>を含有し、吸収塔の下部から供給する。吸収液は、吸収塔の上部から供給し、両者を接触させながら対向して流すことによって、供給ガス中のCO<sub>2</sub>を吸収液中に取り込む。CO<sub>2</sub>を多く含んだ吸収液（リッチ液）は、吸収塔底部から抜き出した後に再生塔の上部に供給し、塔内に流れ落とす。再生塔に付属するリボイラに加熱用オイルを供給して蒸気を発生させ、再生塔内部でCO<sub>2</sub>の解離反応を



生じさせるためのエネルギーを供給する。

再生塔で吸収液から解離したCO<sub>2</sub>を再生塔の上部から抜き出す。吸収塔及び再生塔から排出されるガスは混合し、再び吸収塔入口に供給する。したがって、この装置は吸収液、ガスともに系内を循環する閉ループ型の試験装置である。

なお、吸収塔と再生塔の内部には、ガスと吸収液の接触効率を高めるために金属製充填材を充填している。また、吸収塔から流出するリッチ液と、再生塔から流出するCO<sub>2</sub>含有量が少ない100℃以上の吸収液（リーン液）を、再生熱交換器に導入して、エネルギーを回収している。

小型ループ試験装置の仕様を表1に示す。供給ガスは、濃度100%のCO<sub>2</sub>ガスと空気を混合したものであり、通常の石炭火力排ガスと比べて酸素(O<sub>2</sub>)濃度が高くなっている。また、吸収液には東芝が開発したアミン溶液を用いた。

この装置を用いて、まずSO<sub>2</sub>を混入させない試験（図1の参照試験）を最初に行い、CO<sub>2</sub>回収の基本性能を把握した。次に、吸収塔供給ガスに対して300 ppm相当分のSO<sub>2</sub>を添加し、SO<sub>2</sub>による劣化特性を把握した。なお、ガス中のO<sub>2</sub>は、式(1)に示す吸収液中での硫酸生成反応によって消費する。



表1. 小型ループ試験装置の主な仕様  
Main specifications of small loop test facility

項目	仕様	
CO <sub>2</sub> 回収量	約0.4 t/日	
供給ガス組成 (乾燥状態換算)	CO <sub>2</sub> : 12 vol%, O <sub>2</sub> : 18 vol%, N <sub>2</sub> : 70 vol%	
吸収塔	直径	0.2 m
	充填層高さ	3.0 m
再生塔	直径	0.2 m
	充填層高さ	3.0 m

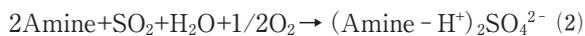
N<sub>2</sub> : 窒素

このため、SO<sub>2</sub>供給量の1/2の量のO<sub>2</sub>を連続して供給し、試験装置内のガス量変動しないようにした。

### 3.2 高濃度SO<sub>x</sub>添加による吸収液劣化特性

参照試験は約500時間、SO<sub>2</sub>添加試験は約300時間実施した。供給ガスに含まれるCO<sub>2</sub>のうち、吸収塔で吸収されたCO<sub>2</sub>量の割合であるCO<sub>2</sub>回収率の推移を、**図4**に示す。300 ppmのSO<sub>2</sub>添加ガスの供給によって、劣化速度は非添加時の約7倍になった。また、吸収液中の硫酸イオンの化学分析結果から、ガス中のSO<sub>2</sub>成分は吸収液に100%吸収されることがわかった。

次に、CO<sub>2</sub>回収率で代表される吸収液の性能を、有効アミン残存率の観点から評価した。吸収液の成分であるアミンは、SO<sub>2</sub>と反応して硫酸塩を形成することによってCO<sub>2</sub>を吸収できなくなると考えられる。代表的な反応を式(2)に示す。

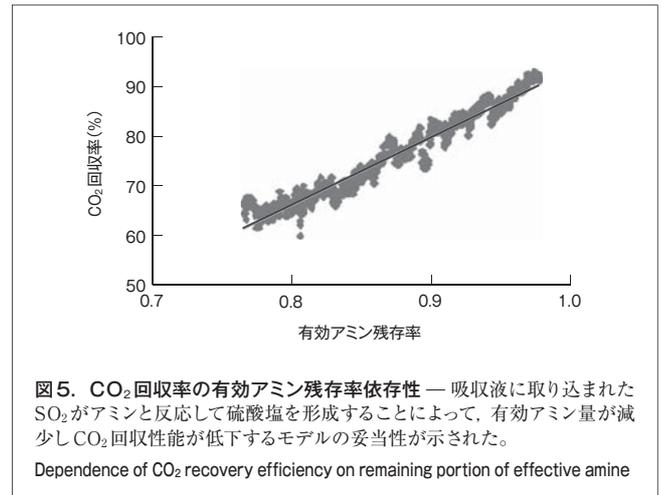
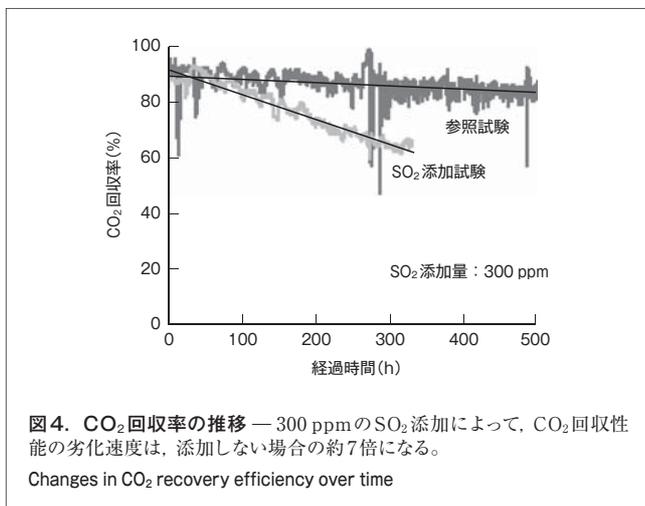


Amine: 様々な種類のアミンの総称    H<sup>+</sup>: 水素イオン

SO<sub>2</sub>添加試験では、試験開始時に存在していたアミンのうち、式(2)の反応で硫酸塩を形成して反応に関与しなくなったもの以外のアミンの割合を、有効アミン残存率と定義した。ある時点までのSO<sub>2</sub>供給量の積算値から、その時点における有効アミン残存率を推定し、それとCO<sub>2</sub>回収率との関係をプロットしたものを**図5**に示す。これによって、CO<sub>2</sub>回収率と有効アミン残存率は線形の関係にあることがわかり、硫酸塩の形成によるアミン劣化モデルの妥当性を示すことができた。

### 3.3 イオン交換樹脂による劣化吸収液の再生

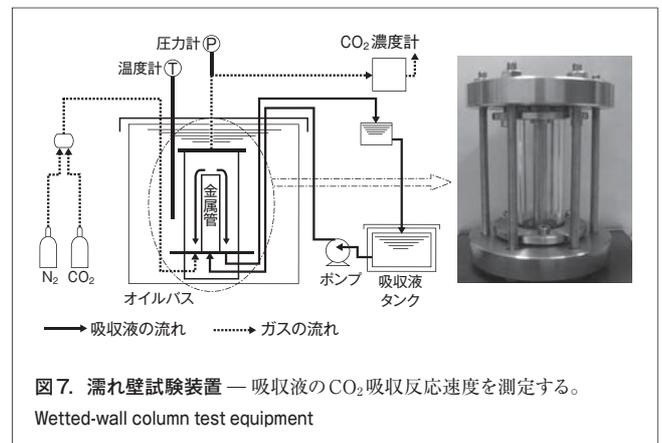
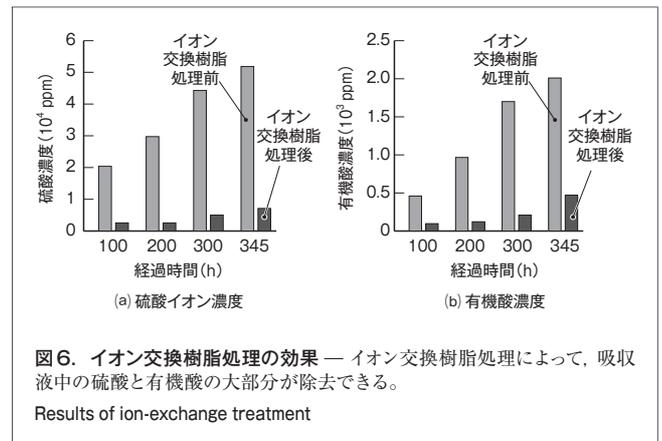
共同研究のもう一つの目的は、イオン交換樹脂処理による吸収液の機能再生の可能性評価である。劣化した吸収液中には、SO<sub>2</sub>から生成された硫酸イオンや、アミンの分解生成物である有機酸などが存在し、アミンと結合して塩を形成し、有効アミン量を低下させてしまう。吸収液に含有されるこれらの硫酸イオンや有機酸イオンなどをイオン交換樹脂を用いて除去することによって、劣化した吸収液の性能を回復できることが期待



される。

今回は、SO<sub>2</sub>添加試験で約300時間経過した後の吸収液の一部を採取し、これに対してイオン交換樹脂による再生を試みた。**図6**に示す結果から硫酸イオンだけでなく、有機酸類も高い除去率で除かれることが示された。

吸収液の性能評価は、今回の共同研究で導入した、濡れ壁試験装置(**図7**)を用いて実施した。この装置では、金属管の



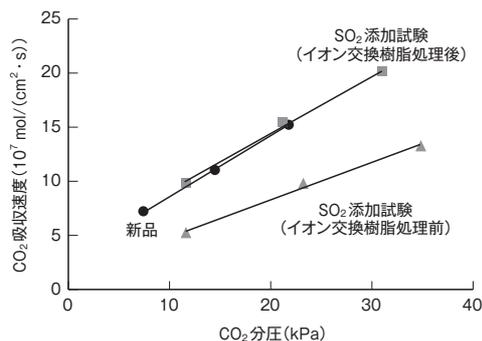


図8. 濡れ壁試験装置による吸収液性能評価結果 — イオン交換処理によって、吸収液が当初の性能を回復できることが示された。

Results of solvent evaluation using wetted-wall column test equipment

外部表面を吸収液が液膜を形成しながら流下し、CO<sub>2</sub>を含むガスがその近傍を対向して流れる構成であり、実際の吸収塔内の状況に近い状態になっている。この装置は吸収液の反応速度に関する情報を得るために一般に用いられている。

イオン交換樹脂処理が、吸収液の性能に与える効果を図8に示す。SO<sub>2</sub>添加試験によって吸収液の反応速度は低下するが、イオン交換樹脂処理によって、新品の吸収液と同程度の性能に回復できることが示された。

ここで、CO<sub>2</sub>吸収速度は、実際には吸収反応そのものの速度だけではなく、吸収液中のCO<sub>2</sub>の拡散速度の影響も受けるが、同種の吸収液どうしで比較する場合は、吸収反応だけの特性を反映していると考えてよい。

### 3.4 腐食試験

図2の小型ループ試験装置のフロー中に(A)～(F)で示した各部位に、2種類のステンレス鋼材(SUS304とSUS316)及び炭素鋼材の試験片を取り付け、試験前後の腐食の有無を評価した。その結果、SO<sub>2</sub>添加試験でもステンレス鋼材には腐食の兆候は確認されなかった<sup>(2)</sup>。



図9. CO<sub>2</sub>回収パイロットプラント — (株)シグマパワー有明の三川発電所内に建設した。石炭火力発電所の排ガスをういてCO<sub>2</sub>回収システムを総合的に検証できる。

Pilot plant at Mikawa Power Plant

## 4 あとがき

東芝は、実際の石炭火力ボイラ排ガスから1日当たり10 tのCO<sub>2</sub>を回収できるCO<sub>2</sub>回収パイロットプラントを(株)シグマパワー有明 三川発電所内に建設し、実証試験を2009年9月から行っている<sup>(3)–(5)</sup> (図9)。このパイロットプラントでは、これまで追設脱硫装置を作動させて試験を行っているが、共同研究の成果を反映させ、SO<sub>x</sub>濃度を高めた試験や吸収液のイオン交換処理による再生試験も、今後実施する予定である。

中国は火力発電を多用する国の一つであり、CCSに対する関心も高い。共同研究では、2010年下期から新たなテーマでフェーズ2の研究を開始した。今後も共同研究を継続し、活用して、実用的かつ経済的なCO<sub>2</sub>回収システムの実現を目指すことで、世界的なCO<sub>2</sub>排出量の削減に寄与し、地球温暖化防止に貢献していく。

## 文献

- (1) International Energy Agency (IEA). World Energy Outlook 2009. Paris, IEA, 2009, 696p.
- (2) Jubao, G. et al. "Corrosion and Degradation Performance of Novel Absorbent for CO<sub>2</sub> Capture in Pilot-scale". 10th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies(GHGT-10). Amsterdam, the Netherlands, 2010-09, IEA GHG. 2010, Session 5A(1).
- (3) 北村英夫 他. 石炭火力発電所排ガスからのCO<sub>2</sub>分離回収パイロットプラント試験. 東芝レビュー. 65, 8, 2010, p.31–34.
- (4) Ogawa, T. et al. "Development of Carbon Dioxide Removal System from the Flue Gas of Coal Fired Power Plant". GHGT-10. Amsterdam, the Netherlands, 2010-09, IEA GHG. 2010, Poster Session A-6.
- (5) Ogawa, T. et al. "Development of carbon dioxide removal system from the flue gas of coal fired power plant". the International Chemical Congress of Pacific Basin Societies. Honolulu, Hawaii USA, 2010-12, Canadian Society for Chemistry et al. 2010, p.113.



王 淑娟 WANG Shujuan, D.Eng.

清華大学 熱工学科准教授、工博。  
CO<sub>2</sub>排出抑制に関する研究・開発に従事。  
Tsinghua University



宮池 潔 MIYAIKE Kiyoshi

電力システム社 京浜事業所技監。  
発電機の設計及び火力発電システムの技術開発に従事。日本機械学会、CIGRE会員。  
Keihin Product Operations



小川 斗 OGAWA Takashi, D.Eng.

電力システム社 電力・社会システム技術開発センター 環境・水システム開発部主査、工博。CO<sub>2</sub>分離回収システムの開発に従事。化学工学会会員。  
Power and Industrial Systems Research and Development Center



北村 英夫 KITAMURA Hideo

電力システム社 火力・水力事業部 新エネルギー・環境事業推進部主務。CO<sub>2</sub>分離回収システムの開発に従事。化学工学会会員。  
Thermal & Hydro Power Systems & Services Div.