

環境調和型CO₂分離回収システム

Environmentally Conscious Technologies for Carbon Capture and Utilization Systems

藤田 己思人 村岡 大悟 齋藤 聡

■ FUJITA Koshito ■ MURAOKA Daigo ■ SAITO Satoshi

火力発電の需要拡大が引き続き見込まれるなか、火力発電プラントからの二酸化炭素 (CO₂) 排出量を削減する技術としてCO₂分離回収・貯蔵 (CCS : Carbon (Dioxide) Capture and Storage) が注目されている。

東芝は、CO₂回収に要するエネルギー (CO₂分離回収エネルギー) の低減に取り組み、世界最高レベル^(注1)の性能を実証している。一方、よりいっそうの環境調和を目指し、CO₂の吸収液成分であるアミンの大気放出を抑制するための技術開発や、回収したCO₂を利活用するCCU (Carbon Capture and Utilization) といった新たな領域への挑戦を行っている。

The construction of thermal power plants is expected to further expand throughout the world in line with the global trend of growth in electric power demand. There is consequently an increasing need for new technologies that can reduce carbon dioxide (CO₂) emissions from the flue gas of thermal power plants, including carbon capture and storage (CCS).

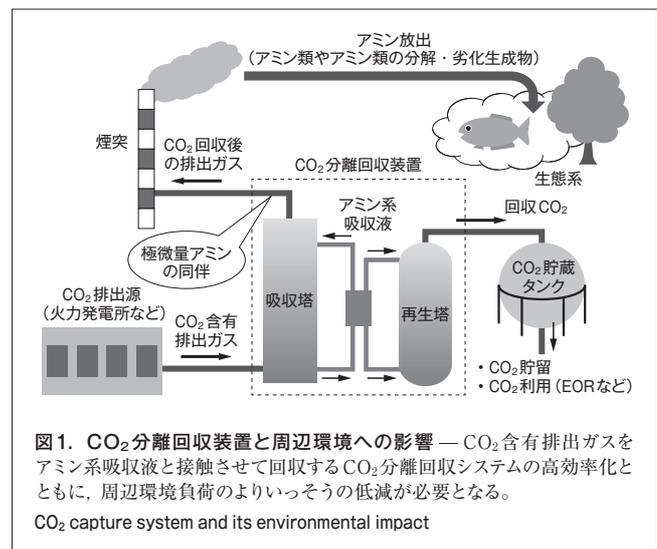
Toshiba has been focusing on reducing the energy consumed by CO₂ capture systems and has demonstrated the world's highest class performance. With the aim of facilitating further environmental harmony by reducing the environmental load, we have also been engaged in the development of a technology to suppress atmospheric emissions of amines used in CO₂ absorption solvents. In addition, we have been promoting the effective utilization of captured CO₂ in the emerging field of carbon capture and utilization (CCU).

1 まえがき

地球温暖化防止の観点から、CO₂の排出量削減は急務の課題となっている。世界では、新興国を中心に将来にわたり電力需要が拡大し、それを支える電源として火力発電がますます重要になると予想されているため、発電量の拡大とCO₂排出量の削減を高度に両立させることが求められている。このような背景から、化石燃料の燃焼に伴う、大気中CO₂の濃度上昇を抑える手段の一つとして、燃焼排出ガス中のCO₂を分離回収するCCS (Carbon (Dioxide) Capture and Storage) の重要性が世界的に高まっており、気候変動に関する政府間パネル (IPCC : Intergovernmental Panel on Climate Change) の第5次評価報告書⁽¹⁾においても、主要な手段として認識されている。

主なCCS技術としては、燃焼前回収方式、酸素燃焼方式、及び燃焼後回収方式が挙げられるが、東芝は汎用性が高く、既設の発電所へ後から適用することもできるアミン系のCO₂吸収液を用いた燃焼後回収方式の開発を行っている。これまでの開発において、アミン系吸収液を用いた場合の課題の一つである、CO₂回収に要するエネルギー (CO₂分離回収エネルギー) の低減に取り組み、世界最高レベルの性能を実証している⁽²⁾。

一方、CO₂分離回収エネルギーの低減やアミン系吸収液の性能向上に加え、CO₂分離回収システムの環境面も注目され



始めている。特に欧州などでは、アミン系吸収液が外界に放出されること (アミン放出) で生物が受ける影響を懸念する動きが広がっている (図1)。アミン系吸収液の主剤として用いられるアミン類からは、CO₂分離回収設備内での長期間の使用で様々な分解・劣化生成物が劣化アミンとして生じ、その中には発がん性が疑われるニトロソアミンなども含まれる。そのため、生態系に対するよりいっそうの環境負荷低減を目指し、アミン系吸収液の大気放出量を限りなくゼロに近づけることが必要である。

(注1) 2015年3月現在、当社調べ。

また、同じく環境保全の観点から、回収したCO₂を地中に貯蔵するだけでなく、有効に活用するCCU (Carbon Capture and Utilization) なども求められてきている。これまでのところ、有効な利活用先として石油増進回収 (EOR: Enhanced Oil Recovery) があるが、活用できる地域が限られているため、EOR以外のCO₂利活用技術が求められている。

ここでは、このような課題に対応する環境調和型CO₂分離回収システムを実現する技術として、アミン系吸収液の大気放出抑制技術及びCO₂利活用技術に関する当社の取組みについて述べる。

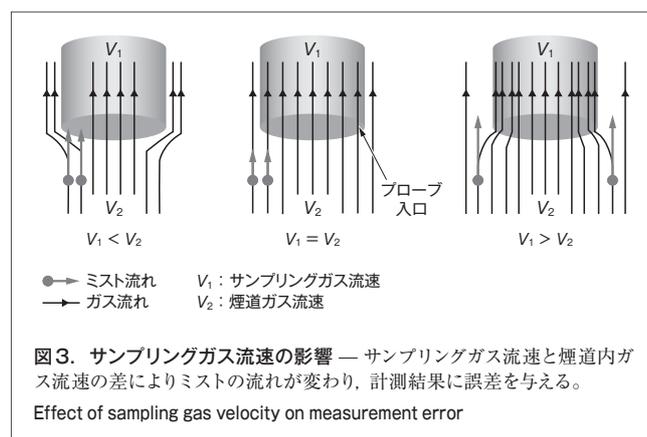
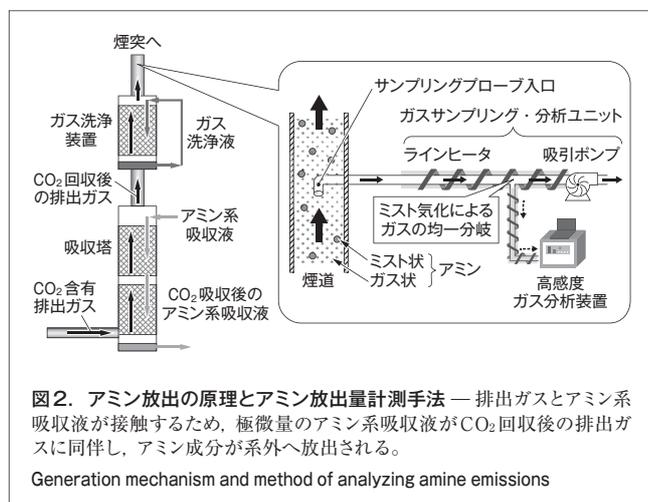
2 アミン放出の原理とその計測手法

2.1 アミン放出の原理

アミン放出の原理を図2に示す。CO₂分離回収装置の吸収塔の下部から、火力発電所の燃焼排出ガスなどのCO₂を含んだ排出ガスを供給する。一方、吸収塔の上部からはアミン系吸収液を供給し、両者を接触させながら対向して流すことで排出ガス中のCO₂をアミン系吸収液の中に取り込む。CO₂が除去された排出ガスは吸収塔上部から出ていくが、その際、アミン系吸収液と接触していたため、極微量のアミン系吸収液を同伴する。これにより、アミン成分が大気へ放出される。同伴の形態としては、ミスト状とガス状の二つがあり、これらの放出を抑制するため、吸収塔上部にガス洗浄装置が設置される。

2.2 アミン放出計測手法

CO₂分離回収装置の環境リスク評価を実施するには、排出される化学物質種の同定及び排出量の正確な把握が必要である。そのため、図2に示すようなガスサンプリング・分析ユニットを用いた計測手法を開発した。煙道内のガスをサンプリングプローブで吸引した後、加熱してガス中に含まれるミストを完全に気化してから高感度ガス分析装置で分析し、ガス状とミスト状の両形態を含めたアミンの総量を求める。この手法



により、ガス中のアミンをppb^(注2)オーダーの極微量まで計測することができる。

また、正確な分析をするには、サンプリングプローブから吸引するガスの流速も重要となる。ガス中のミストの存在で、サンプリングガスの流速の違いにより図3に示すような誤差が生じる。例えば、サンプリングガスの流速 (V_1) が、煙道内ガスの流速 (V_2) よりも遅い場合 ($V_1 < V_2$)、ミストは慣性力でガス流れに追従できずにサンプリングプローブ内にサンプリングされてしまうため、実際のアミン濃度よりも取り込まれたミスト分だけ大きく計測される。このことは、実測及び慣性力を考慮したモデル式 (Davies model) でも確認している⁽³⁾。そこで、構築した計測手法では等速吸引サンプリング ($V_1 = V_2$) を基本としている。

3 アミン系吸収液の放出特性評価

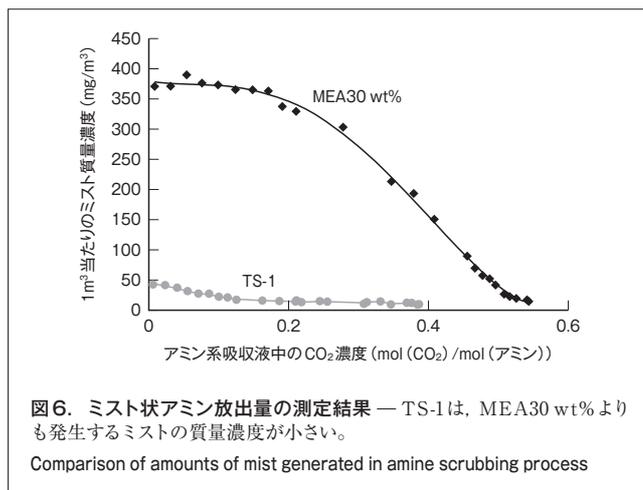
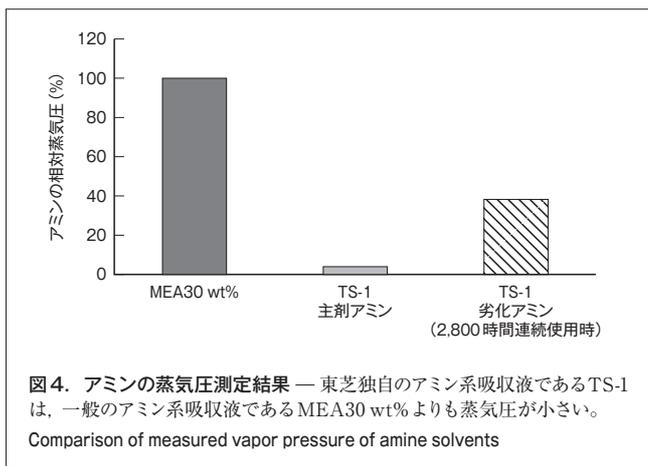
3.1 ガス状アミンの放出特性評価

ガス状で放出するアミンの量は、アミンの蒸気圧に依存すると考えられる。アミン系吸収液としてもっとも多く使われているモノエタノールアミン (MEA) を30 wt% 含んだ液 (MEA30 wt%) をリファレンスとして、当社独自のアミン系吸収液であるTS-1 (Toshiba Solvent-1) の主剤アミンの蒸気圧を計測した。この結果を図4に示す。TS-1中の主剤アミンの蒸気圧はMEA30 wt% に比べ1/20以下であり、ガス状でのアミン放出量が小さいことがわかった。

一方、前述したようにアミン系吸収液中のアミン類では、長期間の使用で劣化アミンが生じるが、その蒸気圧を把握しておくことは、ガス洗浄装置の条件適正化の観点から重要である。そこで、三川パイロットプラント^{(注3)(4)}で、TS-1を2,800時間連続で使用したときに生成した劣化アミンの蒸気圧を計測した (図4)。TS-1中の劣化アミンは、濃度が主剤アミンに比べて非常に小さいにもかかわらず、蒸気圧は大きくなることがわかった。

(注2) ppb: parts per billion (10億分の1)。

(注3) 1日当たり10 tのCO₂を分離回収できるパイロットプラント。福岡県大牟田市の(株)シグマパワー有明 三川発電所内にある。



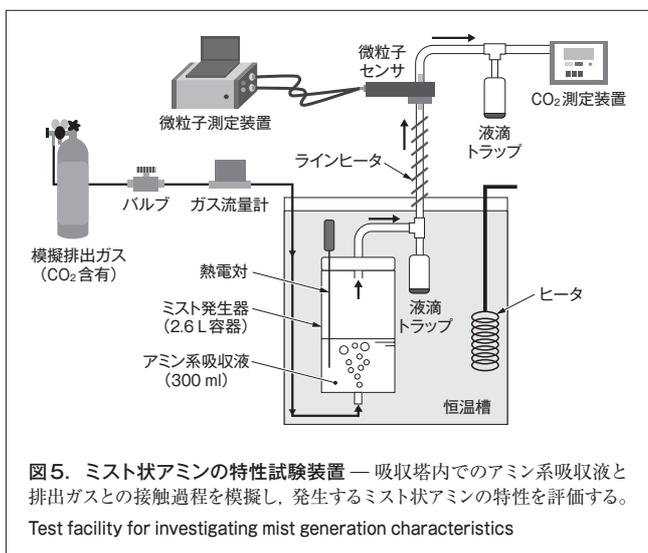
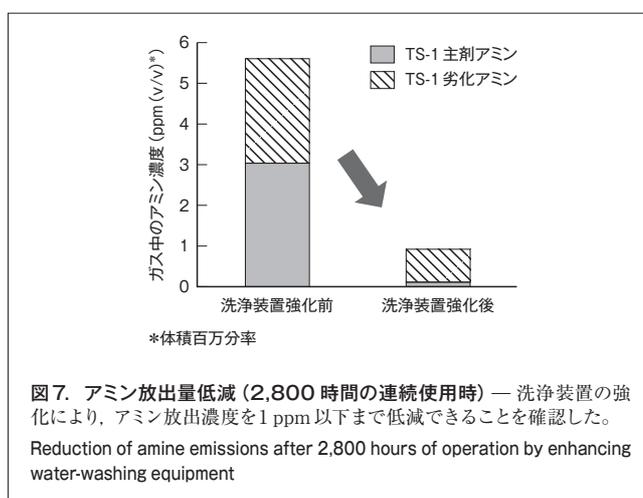
3.2 ミスト状アミンの放出特性評価

図5に示すような試験装置で、アミン系吸収液中に模擬排出ガスをバブリングし、使用するアミン系吸収液の生成ミスト量への影響を確認した⁽⁵⁾。

この結果を図6に示す。横軸はアミン系吸収液中のCO₂濃度を、縦軸は発生した粒径0.2～10 μmのミストを積算して1 m³当たりのミスト質量濃度に換算した値を示す。吸収塔内の排出ガス中にあるCO₂の吸収が進むことでアミン系吸収液中のCO₂濃度は変化していくが、発生するミストの質量濃度はこの影響を受け、CO₂濃度が大きくなるほど、小さくなるのがわかった。また、想定されるCO₂濃度の範囲では、TS-1のミスト発生量はMEA30 wt%よりも小さくなるのがわかった。このことから、TS-1は吸収塔内におけるミスト発生量が小さいアミン系吸収液であることが明らかになった。

3.3 パイロットプラントからのアミン放出量評価

三川パイロットプラントでTS-1を2,800時間連続で使用したときに、吸収塔上部の洗浄装置から放出される排出ガス中のアミン濃度を測定した。結果を図7に示す。洗浄装置強化前は



排出ガス中に6 ppm程度のアミンが含まれていたが、これまでの知見に基づいて洗浄装置の強化を図った結果、2,800時間連続で使用した環境下でも1 ppm以下まで低減できることを確認した。また、放出アミンの内訳は、洗浄装置強化前ではTS-1主剤アミンと劣化アミンが同程度であったのに対し、洗浄装置強化後では劣化アミンの割合が大きくなったことがわかった。このことは、アミン放出濃度をよりいっそう低減するには、劣化アミンの放出量を低減するための施策が重要となることを示している。

4 CCS及びCCU促進事業への参画

4.1 環境省「環境配慮型CCS導入検討事業」

当社は、2014～2015年度の環境省「環境配慮型CCS導入検討事業」に参画しており、アミン放出抑制技術について三川パイロットプラントでの検証を担当している。

この事業の中で、プラントにおける放出アミンの分析手法や使用するアミン系吸収液種の違いによる放出アミンの特性の差異などを確認するほか、ガス洗浄装置を複数設置した場合の放出抑制効果を検証する予定である。前述したガス洗浄装置

の後段部は酸洗浄となっており、特に劣化アミンなどの高蒸気圧アミンに対する放出抑制の効果が期待される。

4.2 佐賀市

「清掃工場バイオマスエネルギー利活用促進事業」

バイオマス産業都市である佐賀市は、産業とエネルギーの創出を図る取組みとして、清掃工場のごみ焼却時に出る排出ガスからCO₂を取り出して農業や藻類の培養へ利用するプロジェクトを進めている。当社はこのプロジェクトに参画し、CCU実証試験設備として、2013年10月に清掃工場排出ガスを対象とする世界初^(注4)の化学吸収法によるCO₂分離回収装置を納入した。

このプロジェクトでは、1年目に清掃工場の燃焼排出ガス特有の不純物が分離回収システムに与える影響や回収したCO₂の純度を調べ、2年目に実際に農業利用の試験を行い、その効果を検証する。図8は、佐賀市清掃工場敷地に設置したCO₂分離回収装置と農業利用の試験を行うために佐賀市が設置した植物工場である。

1年目は月曜日から金曜日までの連続運転でシステムの安定性と不純物の影響を調査し、1日当たり10～20 kgのCO₂が安定的に回収されることと、回収したCO₂中に農業利用に不適な不純物が含まれていないことが確認できた。

2年目には、佐賀市みずからが植物工場を設置し、植物生育試験を実施した。CO₂分離回収装置の24時間連続運転を2週間行って清掃工場排出ガスからの回収CO₂を植物工場内へ直接注入し、CO₂濃度を一般環境下の約2.5倍にして植物栽培する実証試験である。これまでのところ、CO₂濃度制御環境下の植物（サラダ菜）の生育速度は、CO₂を供給しないものに比べて約1.5倍良好であることを確認している。

CO₂は植物や藻類の光合成において炭素源として使用される。佐賀市は、清掃工場の排出ガスから分離回収したCO₂を



図8. CO₂分離回収装置と植物工場 — 清掃工場の燃焼排出ガスからCO₂を分離回収し、植物工場に供給することで植物の生育向上を図る。

CO₂ capture plant (right) and test facility using CO₂ to promote plant growth (left) for demonstration of CCU

(注4) 2013年9月時点、清掃工場での化学吸収法によるCCUの実証試験として、当社調べ。

利用する高付加価値の農業や藻類の培養事業を推進し、新たな産業を育成できることを期待している。当社は高効率で安定性の高いCO₂分離回収装置でそのビジョンに応えたいと考えている。

清掃工場は、日本全国どこにでも存在する。その燃焼排出ガスからCO₂を分離回収することで有価物を産むという発想はユニークで、興味深いものである。当社は、CO₂分離回収装置を同様の構想を持つ他の自治体に対しても展開したいと考えている。

5 あとがき

当社は、CO₂分離回収エネルギーの低減に取り組む一方、生態系に対する環境負荷低減の観点から、CCSプラントから放出されるアミン量の低減技術を開発している。今後は、CO₂分離回収エネルギー及びアミン放出量のいっそうの低減とともに、回収CO₂の利活用先拡大に向けたCCUの検証を行っていく。

文 献

- (1) IPCC. "Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change". <http://ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/wg3/ipcc_wg3_ar5_full.pdf>, (accessed 2015-02-05).
- (2) Saito, S. et al. Development and Evaluation of New Amine Solvent at Mikawa CO₂ Capture Pilot Plant. Energy Procedia. **51**, 2014, p.176-183. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610214008820>>, (accessed 2015-02-05).
- (3) Fujita, K. et al. Evaluation of amine emissions from the post-combustion CO₂ capture pilot plant. Energy Procedia. **37**, 2013, p.727-734. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610213001719>>, (accessed 2015-02-05).
- (4) 北村英夫 他. 石炭火力発電所排ガスからのCO₂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.
- (5) Fujita, K. et al. Experimental study of CO₂ impact on aerosol formation in post-combustion amine scrubbing process. Energy Procedia. **63**, 2014, p.863-870. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610214019110>>, (accessed 2015-02-05).



藤田 己思人 FUJITA Koshito

電力システム社 電力・社会システム技術開発センター プラントシステム・ソリューション開発部主務。CO₂分離回収分野の研究・開発に従事。化学工学会会員。

Power and Industrial Systems Research and Development Center



村岡 大悟 MURAOKA Daigo

電力システム社 電力・社会システム技術開発センター プラントシステム・ソリューション開発部。CO₂分離回収分野の研究・開発に従事。化学工学会会員。

Power and Industrial Systems Research and Development Center



斎藤 聡 SAITO Satoshi

電力システム社 電力・社会システム技術開発センター プラントシステム・ソリューション開発部長。火力・水力事業部 火力プラント技術部 CCS・環境設備担当グループ長を経て、2015年4月から現職。日本化学会会員。

Power and Industrial Systems Research and Development Center