排煙脱炭技術とその適用

Flue Gas CO_2 Recovery and Its Application

機械事業本部　飯嶋正樹*1
技術本部　光岡薫明*2　岩木貫*3
田中裕士*4

当社は関西電力(株)と共同して，1990年から地球温暖化対策の一つとして発電所ボイラ排ガスからCO_2を回収する技術の開発に取組んできた．既に7年近くの研究開発を続けており，CO_2回収エネルギーが少なく，劣化，腐食のほとんどないKS-1とKS-2の二つの新吸収液を開発するとともに，CO_2吸収塔をコンパクトかつ，排ガスブロワ動力を大幅に削減する新充てん材KP-1を開発した．関西電力(株)南港発電所に設置されているパイロットプラントを用いた試験は，平成7年度から中央電力協議会の場における電力各社との共同研究となっている．本報は，これらの技術を紹介するとともに，温暖化対策としてのCO_2地中処分の動向及びCO_2の有効利用とその経済性について論じ，温暖化対策のみならず，産業界において排煙脱炭技術が活用されることを願っている．

MHI and The Kansai Electric Power Co., Inc. have been developing flue gas CO_2 recovery technology since 1990 as a measure aganist Global Warming. As a result of the research and development efforts which have now been carried out for seven years, the new energy-efficient solvents KS-1 and KS-2 which are less corrosive and cause less degradation than those used previously, have been developed. In addition, research has produced a new packing, KP-1, that can reduce the size of CO_2 absorbers and the horsepower requirements of flue gas blowers. The pilot plant, which is located in Nanko Power Plant of The Kansai Electric Power Co., Inc. has been used for the pilot tests of The Central Electric Power Council targeted for all utility companies in Japan and MHI since the fiscal year of 1995. The newest developments are presented in this paper, as well as a description of the subterranean sequestration of CO_2 to help stop Global Warming. Ways to use CO_2 for industry and related economic matters are also discussed. We hope our new tehcnology will contribute not only help prevent Global Warming, but also prove beneficial to various industries.

1. まえがき

1992年6月ブラジルのリオデジャネイロにおいて開催された国連環境開発会議において先進国は，西暦2000年までに，CO_2の排出量を1990年レベルに安定化することが決定された．さらに1997年12月には国連締約国会議COP3において西暦2000年以降CO_2の削減についての協定を締結することが予定されている．

このような背景を受けCO_2排出削減の1手段として，当社は，1990年から関西電力(株)と共同して火力発電所ボイラ排ガスからのCO_2を化学吸収法によって分離回収する技術開発を進めてきた．

CO_2削減の方法として，省エネルギー化，高効率化，CO_2排出の少ないエネルギー（LNG等）への転換，原子力発電の推進，自然エネルギーの利用等の推進が図られているものの，省エネルギー化が行届いた我が国においては，経済成長を上回るスピードでCO_2排出を削減するのは困難ではないかといわれている．

一方海外では，ヨーロッパ諸国や米国のように石炭火力から天然ガス火力への転換が進むと予想されているものの，現在天然ガスを主に使用しているオランダや，北海の石油・天然ガス生産の増加の著しいノルウェーでは，CO_2の回収，処分の研究を積極的に推進している．

このような状況下で，COP3や今後の国際的CO_2削減に関する動向がどう展開するか不透明な点があるものの，CO_2回収・処分技術を確立し，いつでも対応できるよう準備しておくことは重要である．

一方において，既に確立された技術をもって温暖化対策以外にも，CO_2のニーズがある化学工業や，一般用途，また原油の増進回収法（EOR：Enhanced Oil Recovery）などにもその適用範囲は広く，既に当社では，一般のCO_2用途に150 t/dの油だきボイラ排ガスからのCO_2回収装置を納入している．

2. 当社開発の排煙脱炭技術と従来技術

2.1 従来技術

ボイラ排ガスからのCO_2回収技術は，古くから炭酸飲料用等のCO_2生産に用いられてきた．さらに化学工業においては，ソーダ灰生産用や尿素生産用にCO_2を供給する目的にも用いられている．

これらのボイラ排ガスからのCO_2回収には，モノエタノールアミン（MEA）が用いられている．当社はまずこのモノエタノールアミン法の技術の中で，その腐食防止の効果の高いインヒビタを用いた技術を実証するため，関西電力(株)の南港火力発電所にパイロットプラントを設置し，CO_2の回収性能を評価する試験を実施した．この結果，モノエタノールアミンを用いた技術は，CO_2回収のために消費する熱エネルギーが大きく，さらにモノエタノールアミンの劣化や消費量が多いことが確認された．

当社は，発電所規模のボイラ排ガスから経済的にかつエネルギー消費が少なく，CO_2を回収するため，下記のテーマを掲げ基礎研究からの取組みを始めた．

(1) 吸収液の再生エネルギーの大幅削減
(2) 排ガスブロワ動力の大幅削減
(3) 発電所規模の大型化と装置のコンパクト化
(4) アミンロスの大幅削減
(5) 排ガス中の不純物に対する対策
(6) 発電プラントと排煙脱炭プラントの最適スチームインテグレ

*1 化学プラント技術センター主務
*2 広島研究所化学プラント研究推進室主務
*3 広島研究所物質工学研究室主査
*4 広島研究所物質工学研究室

ーションシステム

2．2　省エネルギー新吸収液の開発[1]

化学吸収法における最大のテーマは，その大きな再生エネルギーを低減することである．従来の技術であるMEAを用いてボイラ排ガスからCO_2を回収する場合の，吸収液の再生エネルギーはパイロットプラント試験において900 kcal/kg CO_2であることが判明した．この値は，単純にエネルギーだけを比較するとボイラにおける燃焼エネルギーの約20％に相当する．

当社は，再生エネルギーの削減を図るため，アミンの立体障害の度合が高いほど再生エネルギーが小さくなる可能性が高いことに着目し，このようなカテゴリの中で可能性のあるアミンの中で入手可能な80種類について基礎試験を実施し，この中で有望なアミンについては，ベンチ試験機とぬれ壁試験装置によりその吸収・再生性能と物性等の問題点の有無を試験した後，パイロットプラントにおいて評価試験を行なった．

この結果，最も優れている2種類の新吸収液としてKS-1とKS-2を開発した．いずれも従来の吸収液であるMEAに比べ約20％再生エネルギーの削減が可能であることが判明している．

図1は，パイロットプラントにおける吸収液再生のための蒸気消費量について新吸収液KS-1，KS-2とMEAとを比較したものである．

一方，吸収液の腐食については，基礎試験において，新吸収液であるKS-1及びKS-2はいずれも腐食性が非常に少なく，腐食対策は必要ないとの試験結果が得られた．表1は，MEAとKS-1，KS-2との再生条件より更に厳しい条件下において腐食試験を実施した結果である．従来のMEAはこの試験結果から分かるように，防食のインヒビタを用いないと炭素鋼には使えないことが分かる．

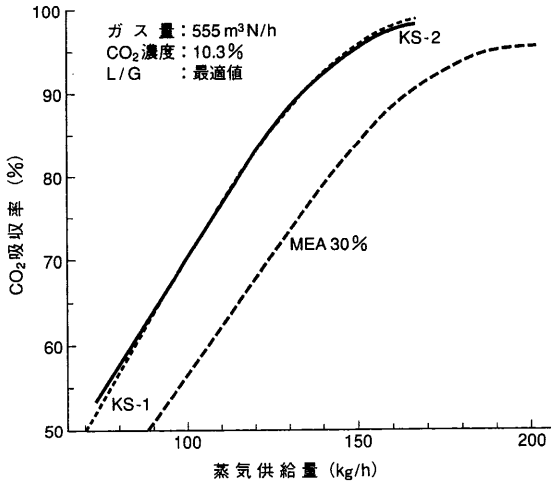

図1　パイロットプラントにおける蒸気消費量とCO_2回収率の関係
Relationslip between steam consumption and CO_2 recovery in pilot plant

表1　腐食試験結果
Corrosion test results
（単位：mils per year）

	テスト-1	テスト-2
MEA	93.0	76.4
MEA＋インヒビタ	9.5	8.3
KS-1	3.1	3.6
KS-2	2.0	2.2

・試験条件：130℃，O_2存在下

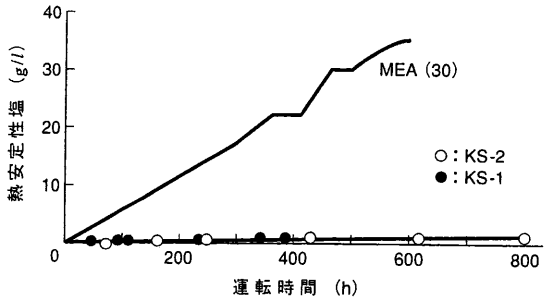

図2　MEA，KS-1，KS-2の劣化生成物の生成度合
Deteriorated product of MEA, KS-1 and KS-2

パイロットプラント試験においては，CO_2回収のためのエネルギーのみならず，吸収液の劣化度合を熱安定性塩の増加量により測定するとともに，吸収液の消費量を測定した．図2は，新吸収液KS-1，KS-2とMEAの熱安定性塩の生成度合である．

2．3　低圧損新充てん材

ボイラ排ガスからのCO_2回収プロセスにおいて，吸収液の再生エネルギーに次いでエネルギー消費の大きな項目は，排ガスブロワの動力である．ボイラ排ガスは，その容量が非常に大きく，わずかな圧力損失の低下は，大きなブロワ動力の削減をもたらす．

このため当社は，排ガスの抵抗の非常に小さい新充てん材の開発に取組んだ．試行錯誤を進めるうちに，ぬれ壁式気液接触型としては理想的形状に近い新充てん材KP-1を開発し，パイロットプラントのCO_2吸収部に投入してその性能を確認した．

図3は，CO_2吸収部における圧力損失を従来型充てん材と比較したもので，同一排ガス流速下で圧損が1/15に低減することが確認されると同時にCO_2吸収性能の大幅向上が確認された．このため排ガス流速の向上に伴い吸収塔のコンパクト化が可能となるとともに，同時に低圧損化が実現した．

2．4　発電プラントとの蒸気システムのインテグレーション

新吸収液KS-1，KS-2の開発により吸収液の再生エネルギーは大幅に低減できたものの，依然として大きなエネルギーを必要とする．しかしながら，吸収液の再生は110～120℃程度の低い温度

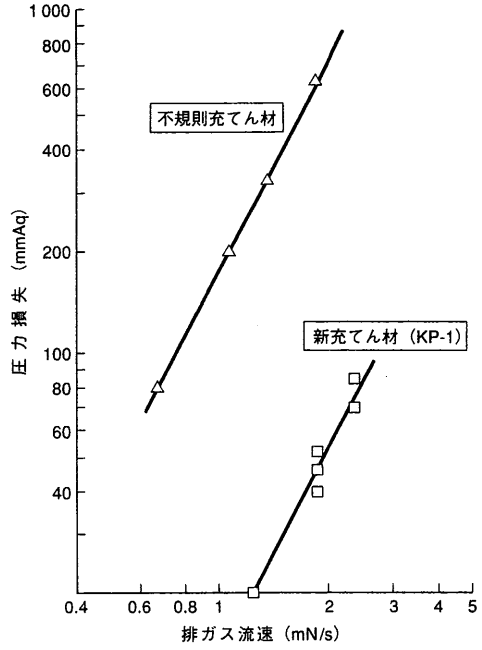

図3　CO_2吸収塔吸収部圧力損失
CO_2 absorber absorption part pressure loss

で可能なため，低圧蒸気（2～3 kg/cm²G）で十分可能である．発電プラントにおいて低圧蒸気を確保するとともに，排煙脱炭装置の排熱を発電プラント内において有効に利用する蒸気のインテグレーションシステムを構築した．このシステムにおいてLNGだき火力発電プラントにおけるCO_2回収のための出力の低下を計算すると約5％でとどまることが判明している．

2．5　従来技術と開発技術との比較

パイロットプラント試験によって得られた結果及び蒸気のインテグレーションシステムの検討結果から，従来技術と開発した技術との比較を**表2**に示す．

この表からも分かるように，ボイラ排ガスからのCO_2回収エネルギーの低減とともに，ユーティリティや設備費の大幅な低減が可能となった．

表2　従来技術と開発技術の比較
Comparison of conventional technology and newly developed technology

項　目	従来技術	開発技術	備　考
再生エネルギー	1	0.8	KS-1またはKS-2吸収液の適用
吸収液の劣化	1	1/40	KS-1またはKS-2吸収液の適用
吸収液の損失	1	1/20	KS-2吸収液とアミンロス削減技術の適用
腐食度合	防食インヒビタが必要	防食インヒビタが不要	KS-1またはKS-2吸収液の適用
吸収塔からのアンモニアの放出	1	1/15	KS-1またはKS-2吸収液の適用
吸収液循環量	1	0.65	KS-1またはKS-2吸収液の適用
吸収塔圧力損失	1	1/7	KP-1充てん材の適用
火力発電の出力低下	1	1/4	KS-1またはKS-2吸収液の適用，KP-1及び新蒸気システム適用

3．CO_2の地中処分

地球温暖化対策としてはCO_2回収とともにCO_2処分方法も不可欠であり，具体的な処分方法が確立されない限り，CO_2回収，処分のシステムは成立たない．

当社は，石油・天然ガスの生産設備の設計建設に以前から携わっており，この分野においては，ガスを地下に圧入することが世界各地で一般的に行われている．

3．1　ガスの地下圧入の例

石油・天然ガス生産，貯蔵の分野においてガスの地下圧入は次のような形で行われている．

(1) 油田の圧力メインテナンスのためのガス圧入
(2) ガスコンデンセート回収のためのガスリサイクル圧入
(3) 石油増進回収（EOR）のための天然ガスまたはCO_2圧入
(4) 天然ガスの地下貯蔵
(5) H_2Sガスの地下圧入処分

上記のうち(1)，(2)，(3)は原油，ガスコンデンセート生産のために行われる技術であり，(4)，(5)はガスの地下貯蔵を目的とする．このため，(1)，(2)，(3)は油田，ガスコンデンセート田にガスを圧入するが，(4)，(5)は油田やガス田以外にもキャップロックのしっかりした帯水層を対象として数多く行われており，これらガスの地下圧入は石油・ガス生産の分野ではごく一般的な技術である．

これらのうちでCO_2を実際に地下に圧入しているのはEOR用と，H_2Sの地下処分の際同時にCO_2も圧入されている二つのケースがある．

3．2　CO_2の帯水層処分

地下のたい積層は空げきのある粗（Porous）な層と密な層が交互に積重なっており，この中で粗な層に油やガスがたまったのが油田・ガス田である．油・ガスのない粗な層は帯水層として空げきに水が入っており，世の中のたい積層のほとんどがこの帯水層である．このため，帯水層は世界中至る所にあり，粗な層の上の密な層（Cap Rock）のしっかりした大規模な帯水層を見つければCO_2処分は，CO_2をこの層に押込むだけで可能である．

ノルウェーにおいては，CO_2対策として世界最初のコマーシャルプロジェクトとして，スレイプナー西ガス田の天然ガス中から分離されたCO_2の圧入が1996年10月から年間100万tの規模で開始された．**図4**はこのプロジェクトのオフショアプラットフォームの外観である．

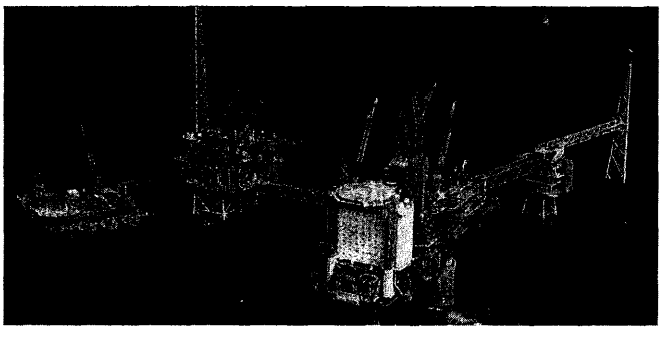

図4　スレイプナー西オフショアプラットフォーム
Sleipner west offshore platform

一方，インドネシアにおいては，ナツナガス田の開発に伴い天然ガス中に含まれるCO_2（71％含む）を分離しガス田の近隣の帯水層に圧入し，天然ガスはLNGにして出荷するプロジェクトが計画されており，本プロジェクトが全面的に稼働すると年間1億tに及ぶCO_2が地下帯水層に圧入されることになっている．

我が国においても，幾つかのCO_2処分のための候補地の調査とCO_2圧入技術をエンジニアリング振興協会を中心に検討している．

3．3　CO_2 Enhanced Oil Recovery （EOR）

CO_2を用いたEORは，第2次オイルショック後米国を中心にコマーシャルプロジェクトが開始され，現在米国において16万バーレル/dの原油の増産に寄与している．

CO_2は米国の場合，主にCO_2ガス田からパイプラインによって輸送され，油田に圧入されている．

米国以外では，カナダ，ハンガリー，トルコ等で実施され，当社はハンガリーに向けにCO_2超臨界圧脱水設備を納入している．

CO_2 EORの効果は，CO_2は比較的低い圧力（14～21 MPa）において原油とミッシブル状態を生じ，このため原油の油層内の流動性を著しく向上させ，原油の生産性と回収率を飛躍的に高めることができたことにある．

CO_2 EORのプロジェクトを経済的に成立たせるためには，油田におけるCO_2 EORのパフォーマンスが高いこと（少ないCO_2で多くの原油が回収できる）とCO_2が安く大量に供給できることの双方が必要である．CO_2 EORのコマーシャルプロジェクトは一般的に次の範囲に入る．

● CO_2 EORのパフォーマンス…3～12 MSCF(注)
CO_2/BBL原油

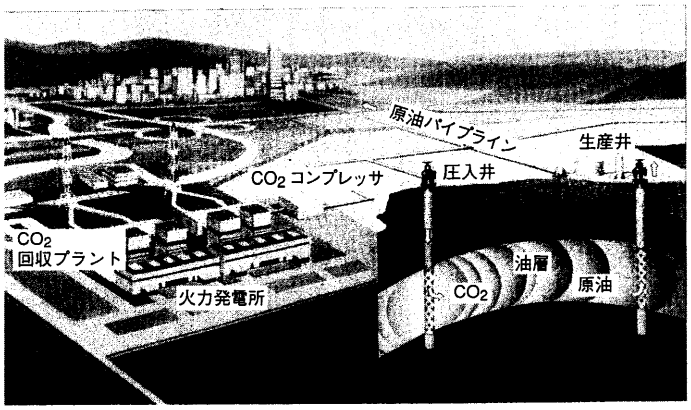

図5　排煙脱炭 EOR 概念図
Concept of flue gas CO_2 recovery for EOR

● CO_2 供給コスト …… 0.5～1.5 US $/MSCF CO_2
(注)：MSCF＝10^3 スタンダード立法フィート
＝52.6 kg

図5に排煙脱炭 EOR の概念図を示す．

当社の開発した新技術によって図5の概念図に示すシステムの経済性を検討した結果，発電所が油田地帯の近くに存在し，EOR のニーズの高い油田があれば，EOR の目的として経済性が高いとの結果を得ている．

以上のように CO_2 地中処分は，既に技術としては確立されてきており，CO_2 対策が世界全体として実施されるのであれば，CO_2 削減コスト，量的な面から，より経済性の高いケースから実施されることになるであろう．

4．排煙脱炭プラントの一般用途及び化学プラントへの適用

CO_2 は一般産業に幅広く用いられており，その主な用途として次のようなものがある．

一般用途
- ドライアイス　●冷凍用
- 炭酸飲料　●海水淡水化用
- 溶接

化学的用途
- 尿素製造　●メタノール製造
- ソーダ灰製造　●オキソガス製造

このような一般用途や化学的用途に供給する CO_2 は，現在は主に水素プラントやアンモニアプラントからのオフガスが用いられているが，このような CO_2 源のない地域では，ボイラ排ガスから CO_2 が回収され用いられている．

図6は，1994 年に当社が納入した油だきボイラ排ガスから CO_2 を回収するプラントであり，150 t/d の能力がある．ボイラ排ガス中に SO_2 を含むため，本プラントにおいては SOx の除去を CO_2 回収以前に行なっている．

本プラントは，排煙脱炭の新吸収液や新充てん材は，時期的に技術が完成していなかったために用いられていないが，排煙脱炭研究によって得られた数多くのノウハウを織込み設計し，建設されている．

尿素プラントやメタノールプラントは，最近天然ガスを原料として建設されているが，天然ガスはメタン分が主成分であるため，水素比率が高いことから尿素合成やメタノール合成上炭素分が不足する．このため，改質炉（リフォーマ）の排ガスから CO_2 を回収し供給することによって尿素やメタノールの生産性を向上させることができる．

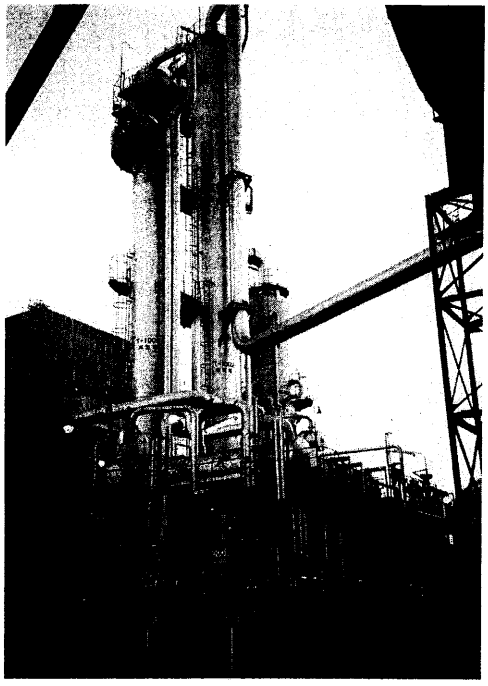

図6　当社が納入したボイラ排ガスからの CO_2 回収プラント
Flue gas CO_2 recovery plant delivered by MHI

5．今後の課題

地球温暖化対策として CO_2 回収，処分を考えると，発電所規模の CO_2 回収が必要となる．

このためには CO_2 回収容量で 5 000 t/d～15 000 t/d の設備を1系列で建設する必要があり，既に当社の納入実績のあるプラントの 30 倍から 100 倍の大容量化が必要である．

さらに CO_2 回収に伴う発電出力低下の削減を一層進めるための技術開発が求められている．

当社は関西電力(株)並びに電力各社との共同研究を推進しながら上記課題に一歩一歩近づくとともに，一般産業や化学及び EOR 用途の排煙脱炭プラントを建設しながら，コストダウンを図っていくとともに一つ一つ確実な技術を確立していく所存である．

6．むすび

排煙脱硫，排煙脱硝などの環境分野で我が国の技術が世界に貢献している今日，温暖化対策としての排煙脱炭技術が我が国で芽を出し育てられ，世界に広く生かされて行くようになれば幸いと考え，当社は共同開発に関係する方々とともに，本研究を更に進歩させていきたいと考えている．

参考文献

(1) 三村ほか，Development of Energy Saving Technology for Flue Gas Carbon Dioxide Recovery in Power Plant by Chemical Absorption Method and Steam System, The Third International Conference on Carbon Dioxide Removal Massachusetts USA September 9-12 (1996)