

# 湿式吸収法による排ガスからのCO<sub>2</sub>の分離回収

—物理吸収・減圧放散装置系の操作特性—

Removal and Recovery of CO<sub>2</sub> from Fossil Fuel Power Plant Flue Gas by Gas Absorption Technique  
—Operational Characteristics of Physical Absorption and Reduced Stripping Combined Process—

安西 晟\*・後藤 久弥\*\*

Akira Yasunishi Hisaya Gotoh

(1992年8月24日 原稿受理)

## 1. はじめに

大気中へのCO<sub>2</sub>の排出量を削減するための技術の開発は、今や緊急を要する課題となっている。このCO<sub>2</sub>排出低減策としては種々の方法が考えられている<sup>1)</sup>が、その多くは実用化に長期間を要するものと思われる。一方今すぐにも役立つ省エネルギー技術は、わが国ではほぼ完全に普及し、これによるCO<sub>2</sub>排出量削減への今後の大巾な寄与は期待できない。従って現在最も早く実用化できるCO<sub>2</sub>排出低減技術は排出CO<sub>2</sub>の工学的回収法であろう。

この方法は、化石燃料の燃焼によって発生したCO<sub>2</sub>をその発生源で捕集し、大気中に流出しないように処理するもので、現在稼動している多くのCO<sub>2</sub>発生源に付置して使用できる特徴を持っている。この方法の基本は、化石燃料の燃焼ガスからCO<sub>2</sub>を分離し、できるだけ純度の高いCO<sub>2</sub>を回収する技術である。

この技術の開発に当っては、無数にあるCO<sub>2</sub>排出源の中で、まず集中して大量に発生している火力発電所の煙道ガス(排ガス)からの捕集を考えるのが最もよい。従って火力発電所の排ガスからのCO<sub>2</sub>の捕集すなわち分離回収については各方面で検討され、既に技術開発も始められている<sup>2)~4)</sup>。

火力発電所の煙道ガスの特徴は、CO<sub>2</sub>の含有率が10~15vol%と低く、しかもCO<sub>2</sub>と同程度またはそれ以上の濃度の水蒸気を含んでおり、さらに発生量が毎時百万N m<sup>3</sup>単位の大量だと言うことである。このような排ガスからのCO<sub>2</sub>分離回収法として、現在最も早く実

用化できる技術は、湿式吸収法であると考えられる。この湿式吸収法は、化学工業で非常に広く普及している気体混合物の分離方法で、実用上ほぼ完成された技術であり、これについてのすぐれた成書<sup>5)</sup>も刊行されている。

この湿式吸収法の操作形式は、物理吸収と化学吸収(反応吸収とも言う)とに大別される。化学吸収とは、溶解気体が吸収液に溶解すると同時に吸収液または吸収液中の化学物質と反応する場合で、モノエタノールアミン(MEA)水溶液によるCO<sub>2</sub>の捕集はその1例である。図-1はMEA水溶液へのCO<sub>2</sub>の溶解度とCO<sub>2</sub>分圧との関係<sup>5)</sup>を示したもので、この図からMEA水溶液へのCO<sub>2</sub>の溶解度はCO<sub>2</sub>分圧の影響をあまり受けず、CO<sub>2</sub>分圧の低い場合でも少量の吸収液で大量のCO<sub>2</sub>の捕集が可能で、しかも100%近くまで捕集可

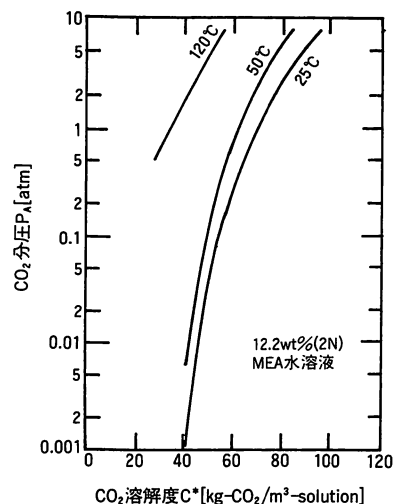


図-1 CO<sub>2</sub>のモノエタノールアミン水溶液への溶解度

\* 鳥取大学工学部生物応用工学科教授

〒680 鳥取市湖山町南4-101

\*\* 鳥取大学工学部修士課程資源循環化学専攻学生  
現在住友精化(株)勤務

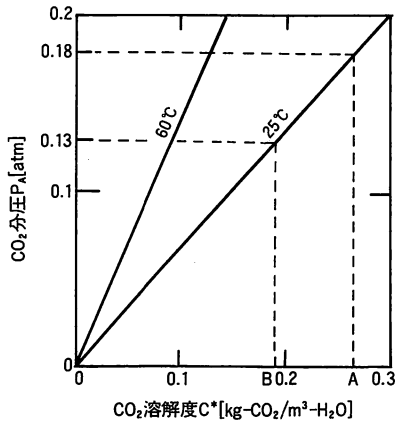


図-2 CO<sub>2</sub>の水への溶解度

能なことが判る。従って化学吸収は排ガスからのCO<sub>2</sub>捕集に非常に有効である。しかし吸収液に捕集されたCO<sub>2</sub>を元の形で取出す回収はかなり困難で、MEA水溶液からCO<sub>2</sub> 1 kgを放散させるのに1,000~1,500kcalの多量のエネルギーを必要とし<sup>6)</sup>、これがCO<sub>2</sub>の分離回収に化学吸収を利用する場合の難点になっている。

一方、物理吸収とは溶解気体が吸収液に単に物理的に溶解するだけの場合で、水によるCO<sub>2</sub>の捕集はその1例である。図-2は水へのCO<sub>2</sub>の溶解度とCO<sub>2</sub>分圧の関係を示したもので、この図から物理吸収では、化学吸収に比べて吸収液に溶解し得るガス量がかなり少なく、またCO<sub>2</sub>を100%近くまで捕集することは困難であるが、吸収した液を減圧するだけでCO<sub>2</sub>を容易に放散させ、回収できることが判る。

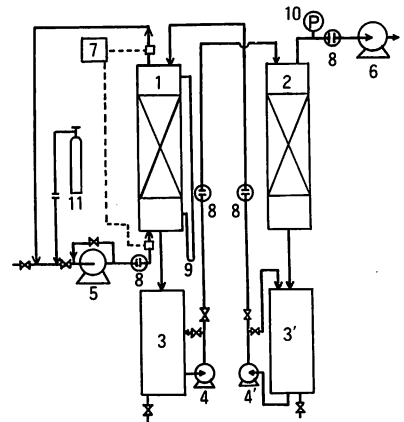
上述のことから、湿式吸収法による排ガスからのCO<sub>2</sub>の分離回収における化学吸収と物理吸収の優劣は、吸収と放散を含めたシステムとして比較検討しなければ結論が得られない。現在工業的に実施されている代表的な物理吸収、化学吸収の各方法を排ガスからのCO<sub>2</sub>の分離回収に適用した場合のエネルギー消費量と発電効率の低下率とについての詳細な検討が小宮山ら<sup>6)</sup>によってなされているが、ここでの物理吸収法で

はすべてガスが加圧されている。しかし排ガスからのCO<sub>2</sub>の分離は、排ガス発生量から考えて、常圧下で行なうことが望ましい。また化学吸収法による排ガスからのCO<sub>2</sub>分離回収については既に多くの検討が行なわれ、その技術開発も始められているが、物理吸収法によるCO<sub>2</sub>回収の検討はほとんど行なわれていない。

そこで本研究では、物理吸収法の実用化可能性の検討の基礎資料を得るために、常圧下における物理吸収と減圧下における放散を組合せた系でモデル排ガスからのCO<sub>2</sub>の分離回収実験を行ない、この装置系の操作特性を検討した。

2. 実験方法

実験装置のフローシートを図-3に示す。使用した吸収塔と放散塔は磁製ラシヒリングを充填した充填塔で、その寸法と充填量を表1に示す。また放散塔の性能を検討するために放散塔の改造を行なったが、その詳細は後述する。



- 1. 吸収塔
- 2. 放散塔
- 3,3'. 液タンク
- 4,4'. 耐食ポンプ
- 5. 液封式圧縮機
- 6. 液封式真空ポンプ
- 7. 赤外線式ガス濃度連続測定装置
- 8. オリフィス流量計
- 9. 水柱マンメータ
- 10. 水銀柱マンメータ
- 11. CO<sub>2</sub>ポンベ

図-3 実験装置フローシート

表1 実験装置概要

吸収塔	放散塔
塔内径 0.15m	塔内径 0.15m
3/4インチ磁製ラシヒリング充填	3/4インチ磁製ラシヒリング充填
充填高 1 m	充填高 1 m
液分散器：オーバーフロー型	液分散器：オーバーフロー型
常圧で操作	約30mmHgで操作

実験手順は以下の通りであった。あらかじめ一定量の吸収液を液タンク3, 3'に仕込み、一定流速で循環させ、ついで放散塔2内の圧力を真空ポンプ6で所定の圧力に減圧した。その後モデル排ガスを吸収塔1の塔底に送入了。塔内で吸収液によってCO<sub>2</sub>を吸収分離されて塔頂から排出されたガスは、ガス循環用圧縮機5によって再び1の塔底へと循環した。吸収塔入口でのガス中のCO<sub>2</sub>濃度は赤外線式ガス濃度連続測定装置7で連続測定し、吸収塔で吸収除去された量に相当するCO<sub>2</sub>をポンプ11から捕給し、CO<sub>2</sub>濃度と循環ガス流量を所定の値に調節した。吸収塔出口ガスの組成は必要時に7の接続を切換えて測定した。

CO<sub>2</sub>を吸収した吸収液は吸収塔1下方のタンク3に入る。これをポンプ4で放散塔2の塔頂へ送った。放散塔2の内部は真空ポンプ6によって減圧状態に保った。2の塔頂に送入了した吸収液は、塔内を流下する間に溶解していたCO<sub>2</sub>を放散し、塔下方の液タンク3'に入る。これをポンプ4'によって吸収塔1の塔頂に送入了した。このようにして吸収液は、吸収塔と放散塔の間を循環し、CO<sub>2</sub>の吸収と放散を繰返してモデル排ガス中のCO<sub>2</sub>を分離回収（この実験では除去）した。

定常状態で1時間運転した後、吸収塔出入口のCO<sub>2</sub>濃度を7で測定し、同時に放散塔出入口の液の試料を採取し、化学分析法によってCO<sub>2</sub>濃度を測定した。

モデル排ガスとしては空気とCO<sub>2</sub>の混合ガスを使用し、石油と石炭の燃焼ガス組成を参考にして、CO<sub>2</sub>濃度を13vol%と18vol%の2種類とした。

吸収液には水道水を使用した。液流速は吸収塔における空塔速度（塔内に充填物が無い状態で液が塔内を充満して流れるとしたときの平均線速度）U<sub>l</sub>が0.01 m/sと0.02 m/sの2種類、ガス流速は吸収塔入口における空塔速度U<sub>g</sub>が0.01から0.1 m/s、一部の実験については0.3 m/sまでとした。操作圧力は吸収塔が常圧、放散塔が絶対圧で30~40 mmHgとした。また水とガスの温度は制御しなかった。

吸収塔におけるCO<sub>2</sub>除去率E<sub>A</sub>は、式(1)で算出した。

$$E_A = \left\{ 1 - \left( \frac{1 - y_{in} \cdot \frac{y_{out}}{y_{in}}}{1 - y_{out}} \right) \right\} \times 100 (\%) \quad (1)$$

ここで、y<sub>out</sub>は吸収塔入口ガス中のCO<sub>2</sub>の体積分率(-)、y<sub>in</sub>は吸収塔出口ガス中のCO<sub>2</sub>の体積分率(-)を表す。

放散塔でのCO<sub>2</sub>回収率E<sub>R</sub>は、式(2)で算出した。

$$E_R = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100 (\%) \quad (2)$$

ここで、C<sub>in</sub>は放散塔入口液中のCO<sub>2</sub>濃度 (mol/m<sup>3</sup>)、

C<sub>out</sub>は放散塔出口液中のCO<sub>2</sub>濃度 (mol/m<sup>3</sup>)を表す。

N<sub>A</sub> (mol/s)は吸収塔におけるCO<sub>2</sub>吸収速度、

N<sub>S</sub> (mol/s)は放散塔におけるCO<sub>2</sub>放出速度を表す。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 物理吸収・減圧放散法の可能性の検討

この実験中の水とガスの温度は大体20℃前後の場合が多かった。従って吸収塔から流出する水は図-2のAまたはBに近い濃度のCO<sub>2</sub>を溶かしており、この水から放散塔でCO<sub>2</sub>を追い出してCO<sub>2</sub>濃度を下げ、再び吸収塔でAまたはB近くまでCO<sub>2</sub>濃度を上げることを繰返すが、この実験の操作原理であり、水単位量当りに両塔出口での濃度差だけのCO<sub>2</sub>を分離回収できることになる。従って吸収塔では水中のCO<sub>2</sub>濃度ができるだけ飽和濃度に近づき、放散塔では水中のCO<sub>2</sub>濃度ができるだけ0に近づくと望ましい。すなわち、このような状態を最良とするという意味で吸収塔と放散塔の能力の間に調和がとれている必要がある。

ところで水は25℃でもかなりの飽和水蒸気圧を有しており、減圧放散で水中のCO<sub>2</sub>濃度を極めて低くすることは水の蒸発量が多くて困難であるので、この実験ではモデル排ガス中のCO<sub>2</sub>の60%程度を除去することを目標とした。

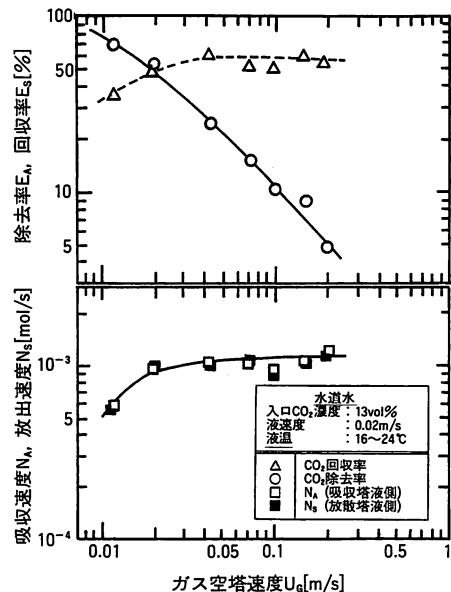


図-4 除去率、回収率及び吸収速度、放出速度に対するガス空塔速度の影響

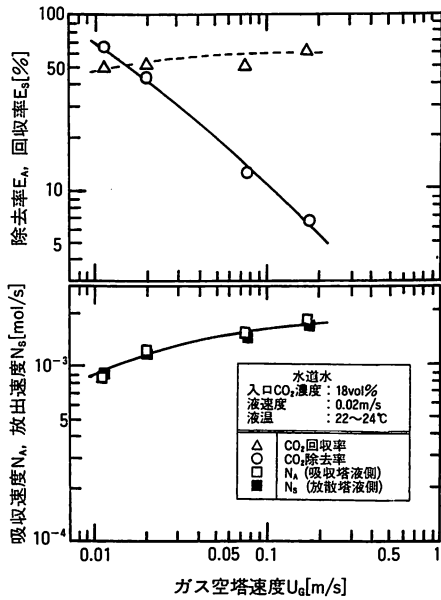


図5 除去率、回収率及び吸収速度、放出速度に対するガス空塔速度の影響

図-3と表1に示す装置系で行なった実験結果を図-4～図-7に示す。図-4は液の空塔速度（以下、流速と略記する） $U_l$ が0.02 m/s、吸収塔入口ガス中のCO<sub>2</sub>濃度13%の条件下で吸収塔入口ガス流速 $U_g$ を0.01 m/sから0.2 m/sまで変えたときの吸収塔でのCO<sub>2</sub>除去率 $N_A$ と放散塔でのCO<sub>2</sub>回収率 $E_S$ を上図に、吸収速度 $N_A$ 、放散速度 $N_S$ を下図に示したものである。上図から、 $U_g$ が0.01 m/sでは除去率 $E_A$ が約70%に達しているが、回収率 $E_S$ は40%以下であることが判る。そして $U_g$ が増大するとともに $E_S$ はかなり急速に低下して行くが、 $E_S$ は増大して行き60%に達してからやや低下して行くことが判る。下図では、吸収速度 $N_A$ と放出速度 $N_S$ は $U_g$ が0.01 m/sのときが最小で、 $U_g$ の増大とともに増大し、途中からほぼ一定値になっている。これは $U_g$ の増大とともに吸収塔に流入するCO<sub>2</sub>量が増大するので、 $U_g$ の小さい間は吸収量が增大するが、ある程度以上CO<sub>2</sub>流入量が増加すると吸収能力の限界に達してしまっていることを示している。

図-5は $U_l$ が0.02 m/s、吸収塔入口ガス中のCO<sub>2</sub>濃度18%の条件下で $U_g$ を0.01 m/sから0.2 m/sまで変えたときの $E_A$ 、 $E_S$ を上図に、 $N_A$ 、 $N_S$ を下図に示したものである。この場合も $U_g$ が0.01 m/sでは $E_A$ が70%に達しているが、 $U_g$ の増大とともに $E_A$ が低下し、 $U_g$ と $E_A$ の関係は図-4とほとんど同じである。 $E_S$ も図-4とあまり変わらない。しかし $N_A$ 、 $N_S$ は図-4に比べて50

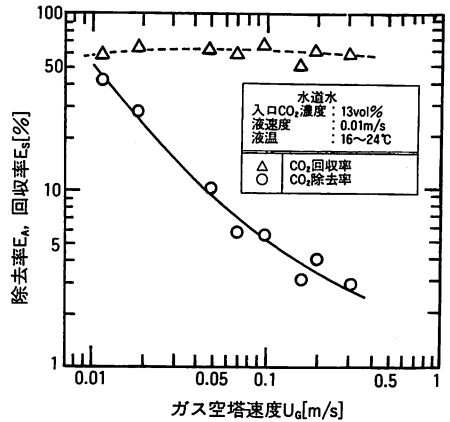


図-6 除去率及び回収率に対するガス空塔速度の影響

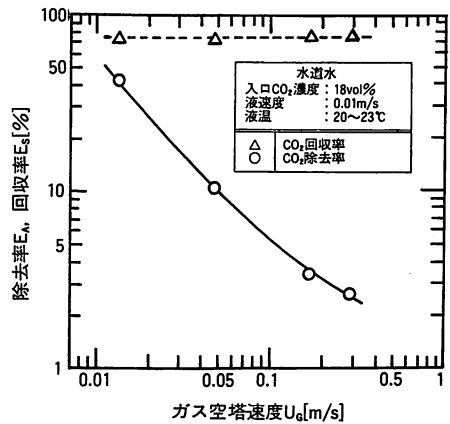


図-7 除去率及び回収率に対するガス空塔速度の影響

%程度増大しており、この比率は入口ガス中のCO<sub>2</sub>濃度の増大率約40%にほぼ近い値になっている。

図-6は $U_l$ が0.01 m/s、入口ガスのCO<sub>2</sub>濃度13%の条件下で $U_g$ を0.01 m/sから0.3 m/sまで変えたときの $E_A$ 、 $E_S$ を示したものである。図-7は $U_l$ が0.01 m/s、入口ガスのCO<sub>2</sub>濃度18%の条件下で $U_g$ を0.01 m/sから0.3 m/sまで変えたときの $E_A$ 、 $E_S$ を示したものである。図-6～図-7における除去率はほぼ同様の値を与えている。 $U_g$ が0.01 m/sでも $E_A$ は50%程度にすぎない。しかし $E_S$ については図-6で60%位、図-7で70～80%と、図-4、5の場合に比べて高い値になっている。

以上の図-4～図-7の結果から、60%を超える除去率を得るには吸収液流速が大きく、ガス流速の非常に小さい条件下でなければ難しいことと、回収率が予想外に小さいことが判った。

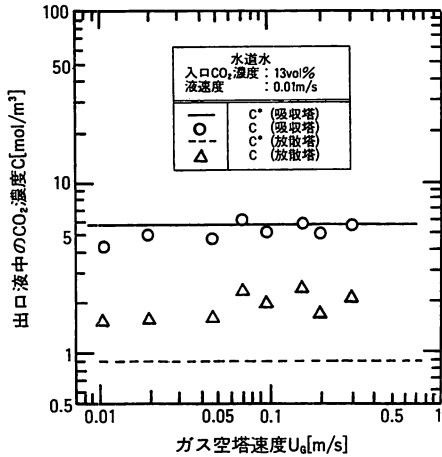


図-8 塔出口液中のCO<sub>2</sub>濃度と飽和濃度  
に対するガス空塔速度の影響

そこでこれらの性能の改善法を検討するために、吸収塔から流出する液すなわち吸収終了後の液中のCO<sub>2</sub>濃度Cと吸収塔入口ガス中のCO<sub>2</sub>分圧に平衡な液中のCO<sub>2</sub>濃度C\*（計算値）を比較してみた。また放散塔から流出する液すなわち放散終了後の液中のCO<sub>2</sub>濃度Cと放散塔内のCO<sub>2</sub>分圧に平衡な液中のCO<sub>2</sub>濃度C\*（計算値）を比較した。これらの結果を図示したのが図-8である。図-8の中の点は図-6の図中の各点に対応する測定値であり、図中の実線は吸収塔入口ガスに対応する平衡液濃度C\*、破線は放散塔内の条件に対応する平衡液濃度C\*を表している。この場合の放散塔内の条件は、塔内圧力35mmHg、液温18℃とし、塔内は18℃での飽和水蒸気で充満しているものと仮定した。従って放散塔内のCO<sub>2</sub>分圧は20mmHgとなる。

図-8で吸収塔の実測値を実線で示した計算値と比べると、両者はほぼ一致している。従って吸収塔内で水はCO<sub>2</sub>をほぼ飽和濃度まで吸収しており、これ以上に吸収能力を改善する余地のないことが判る。これに対して放散塔の実測値を計算値（破線）と比べると、実測値は平衡値の2倍以上の値になっている。これは放散塔内でのCO<sub>2</sub>放散がまだ不十分であることを示している。

図-4, 5, 7の各測定値について図-8と同様なプロットをしたところ、図-8と類似の結果が得られた。従って放散塔はその能力を改善する余地のあることが判る。

以上の結果から、 $U_a = 0.01 \text{ m/s}$  に対して  $U_d$  が  $0.02 \text{ m/s}$  の場合には除去率が60%を超え、このシステムでも実用になり得る除去率が得られる可能性があるこ

と、吸収塔の高さが低くても（充填高さ1 m）吸収液が飽和濃度近くまでCO<sub>2</sub>を吸収すること、液流速が同じ場合は排ガス中のCO<sub>2</sub>濃度がある程度変わってもほぼ同じ除去率を示すことが判った。またこの方式を実用化するには、吸収液として水よりもCO<sub>2</sub>溶解度が大きく、飽和蒸気圧が水よりずっと低い液（放散効率を大きくするため）を使用する必要があるが、その場合でもこの結果から、この方式を利用し得る操作条件の範囲はかなり狭いものになると思われる。

### 3.2 放散塔の性能の検討

上で述べたように、表1に示した実験装置の中、吸収塔は十分な性能を有しているが、放散塔の性能は不十分であった。そこで放散塔の充填物と塔頂部の液分散器の改造を行ない、性能のテスト実験を行なった。すなわち液分散器の形式および充填物の大きさと充填量を変えた表2に示す5種類の放散塔についてその性能の比較検討を行なった。表2中の①は3.1の実験に使用した放散塔であるので、新たにテストしたのは②～⑤の4種類の塔である。

液分散器として2種類のものを使用した。これらの構造を図-9に示す。図-9は液分散器を斜め下方から見たもので、オーバーフロー型は液の大部分が四方に突き出た腕部の切込みからあふれて流下するものであ

表2 放散塔型式

- |        |  |
|--------|--|
| ① 液分散器 | オーバーフロー型<br>3/4インチ 磁製ラシヒリング充填、<br>充填高1 m |
| ② 液分散器 | オーバーフロー型、充填物なし                           |
| ③ 液分散器 | スプレー型、充填物なし                              |
| ④ 液分散器 | スプレー型<br>1インチ 磁製ラシヒリング充填、<br>充填高0.35 m   |
| ⑤ 液分散器 | スプレー型<br>1インチ 磁製ラシヒリング充填、<br>充填高1 m      |

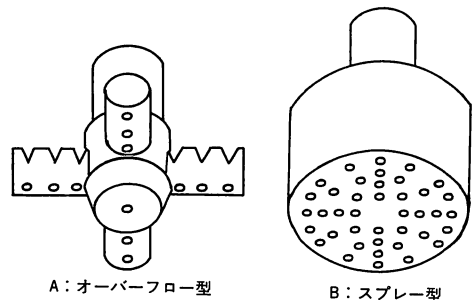


図-9 液分散器

り、スプレー型は液のすべてが底面にあけた孔から噴出するようにしたもので、スプレー型の方が液の分散状態がすぐれている。

表2の②～⑤に示した4種類の放散塔の各々を図-3の装置系の2に組込んで、水を吸収液としてCO<sub>2</sub>の分離回収実験を行なったが、その中で、液流速0.01m/s、吸収塔入口ガス中のCO<sub>2</sub>濃度18%の場合についてガス流速を0.01m/sから0.1m/sまで変化させて行なった実験におけるCO<sub>2</sub>の除去率と回収率のデータをプロットしたものの一例を図-10, 11に示した。表2と対照すると、図-10は②、図-11は⑤を使用したものである。この両図を比較すると、図-10よりも図-11の方が回収率が大きい。

表2の③、④を使用した場合の結果や、水流速を変えて実験した結果を比較検討したところ、放散塔としては⑤、すなわち液分散器にスプレー型を用い、1インチの磁製ラシヒリングをできるだけ高く充填したものが最もよいという結果が得られた。

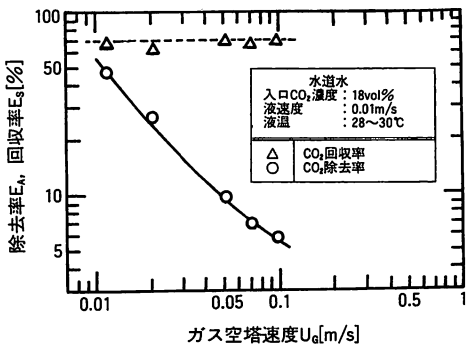


図-10 除去率及び回収率に対するガス空塔速度の影響 (放散塔 液分散器：オーバーフロー型、充填物無し)

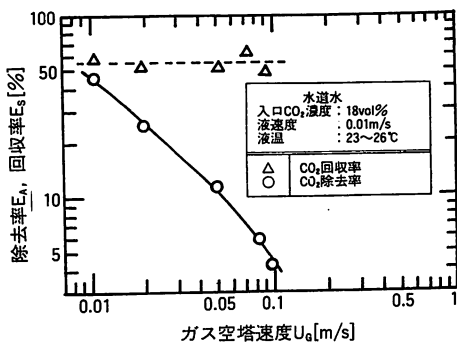


図-11 除去率及び回収率に対するガス空塔速度の影響 (放散塔 液分散器：スプレー型、1インチ 磁製ラシヒリング充填、充填高1m)

#### 4. おわりに

本研究は煙道ガスからCO<sub>2</sub>を分離回収する一方法として、湿式吸収法の中で物理吸収・減圧放散法の実用化の可能性を検討することを目的としているが、本報ではその第一段階として、水を吸収液としてモデル排ガスからのCO<sub>2</sub>の分離回収実験を行なった。

そして操作条件の狭い範囲で、能率は悪いが、この方式でCO<sub>2</sub>の分離回収が行なえる可能性があると思える結果を得た。すなわち排ガスからのCO<sub>2</sub>の除去率は60%程度という低い値ではあるが、充填高さ1mの低い充填塔でこれだけのCO<sub>2</sub>の除去、回収が可能であることが示されたことは、現行の湿式脱硫法と同程度の規模の吸収装置が利用できる可能性を示しているものと言える。

しかし吸収に必要な水流量はMEA水溶液を使用した場合の数百倍と言う、現行の工業的吸収操作から見て非常識な量を必要とする。従ってこの方式の実用化の可能性を明確にするには、CO<sub>2</sub>溶解度が大きく、放散の容易な吸収液を使用して実験し、この方式の経済性について検討を行なわなければならない。すなわち、このような溶剤の探索が今後の重要な研究課題となる。

なお放散の際に減圧するために要するエネルギーは、排ガスからのCO<sub>2</sub>の分離を常圧または低い加圧下で行なう限り、吸着法、膜分離法においても必要である。謝辞：本研究は文部省科学研究費補助金エネルギー重点領域の研究助成を受けた。また実験に際して協力頂いた鳥取大学工学部資源循環化学科学生中江博之、中本明信、太田浩、古寺俊介の諸君に感謝致します。

#### 参考文献

- 1) 恩田和夫；地球の温暖化傾向とCO<sub>2</sub>排出低減策，エネルギー・資源，12巻，1号(1991)，48～55
- 2) 西川信行ほか；火力発電所排ガスの膜法によるCO<sub>2</sub>の除去に関する基礎試験，第7回エネルギーシステム・経済コンファレンス講演論文集(1991) P23～28
- 3) 下条繁ほか；化学吸収法による排煙脱炭とその省エネルギーシステム，第8回エネルギーシステム・経済コンファレンス講演論文集(1991) P427～430
- 4) 石橋道生ほか；火力発電所排ガスの膜法によるCO<sub>2</sub>の除去に関する基礎試験(その2)同上，P431～436
- 5) F. C. Riesenfeld & A. L. Kohl; Gas Purification, 2nd Ed., Gulf Publishing Company (1974)
- 6) 小宮山宏ほか；煙道ガスからのCO<sub>2</sub>回収・液化エネルギーの理論的限界と現状技術における限界，文献3)，P7～12