

PSA法によるボイラ排ガス中のCO₂除去技術の基礎試験結果

Basic Test Results on CO₂ Removal from Boiler Flue Gas by PSA Method.

牧田 武紀*・平山 孝平**・樋口 康二郎***

Takenori Makita Kohei Hirayama Koujiro Higuchi

縄田 秀夫****・泉 順*****・大嶋 一見*****

Hideo Nawata Jun Izumi Kazuaki Oshima

(1992年7月20日 原稿受理)

1. 緒言

近年、地球環境問題がクローズアップされ、特に地球温暖化の一因とされるCO₂の排出量抑制については世界的規模で検討がなされている。

わが国においても、人口1人当たりのCO₂の排出量を2,000年以降概ね、1990年レベルでの安定化を図るという行動計画に基づき、排出抑制に向け諸施策を展開しているところである。このような中、地球環境問題への取り組みのひとつとして、東北電力㈱は、三菱重工業㈱と共同で、石炭火力発電所から排出されるボイラ排ガス中に含まれるCO₂を、物理吸着法によって分離除去する技術の基礎試験を平成元年10月から約2年に亘って行った。

前半の1年間は、実験室で小規模試験機による吸着剤の基礎試験を行い、引続き、仙台火力発電所に処理ガス量2m³N/h規模のベンチスケール試験装置を設置して、ボイラ実排ガス中のCO₂を除去する技術の検証試験を行った。ベンチスケール試験により、ボイラ排ガスからCO₂を除去する技術の見通しを得るとともに、更に容量を上げた1,700m³N/h級パイロットプラントの設計に必要な諸データを採取した。

本報告では、これらの基礎試験の成果について述べる。

2. 圧カスイング法 (PSA法)¹⁾の概要

吸着剤は、分圧の上昇又は温度の低下に伴い吸着量が增大し、分圧の低下又は温度の上昇に伴い、吸着量

が減少する性質がある。従来、温度により吸着量の増減する性質を利用し、低温で吸着して高温で再生するTSAが一般的に用いられてきたが、この方法では原料濃度の上昇に伴い、吸着剤再生熱量が大幅に増大し、変動費が増大する欠点があった。これに対し、高压で吸着して低压で再生するPSA法は、濃度の上昇に対しても変動費が大きく変化しないこと、分離が一定温度条件で行われることから、吸着剤及び分離ガスの熱変質を回避できる等の特長がある。また、吸着が完全な物理現象の為、任意の対象ガスの分離が可能であり、本報告のCO₂分離にも適用できる。

CO₂分離への適用例を、図-3のベンチスケールテストフローシートの第1段で説明する。ブロウで、1.1~1.3ataに昇圧されたCO₂を含むボイラ排ガスは、吸着塔でCO₂を吸着され、吸着塔頂部からはCO₂が含まれないガスが系外に放出される。吸着されたCO₂は、真空ポンプにより減圧し回収される。分離操作を連続的に行うため、吸着塔を多塔式として吸着と再生を交互に行う。本方法は1960年代、米国のユニオンカーバイド社及びエクソン社により提唱され、除湿・水素精製・酸素製造等に適用されたが、CO₂分離への適用については、水蒸気改質炉で生成する水素に随伴するCO₂の除去に適用されたのが最初である。

3. 試験結果の概要

3.1 吸着剤の選定

3種類の合成ゼオライトからPSA用として最適な吸着剤を選定するため、小型カラム試験を実施した。

* 東北電力㈱火力部火力計画課長
** " " 火力計画課副長
*** " " 火力計画課
〒980 仙台市青葉区一番町3-7-1

****三菱重工業㈱原動機技術統括室新製品開発部主務
〒108 東京都港区芝5-34-6 (新田町ビル)
*****三菱重工業㈱長崎造船所火力プラント設計部主務
***** " 長崎研究所化学研究室主務

3.1.1 小型カラム試験

試験装置のフローシートを図-1に示す。CO₂15, 60 vol% (残分=N₂) の混合ガスを、吸着圧力1.2ataにて、小型カラムに入口流量G₀, 1 N l / cycleで供給する。小型カラムにはCO₂吸着剤のスクリーニング候補として、i) Ca-X, ii) Na-X, iii) Ba-Xの3種類のゼオライトを充填し、試験を行った。

小型カラムでCO₂が吸着された後、カラム出口流量G₁, CO₂濃度C₁を計測する。1分間CO₂を吸着させ、その後小型カラムを真空ポンプで0.1~0.3ataに減圧してCO₂を回収し、流量G₂, 濃度C₂を測定する。

1分吸着, 1分再生にてPSA操作を続けて、測定値が一定に達したところで各点の物質測定を行った。

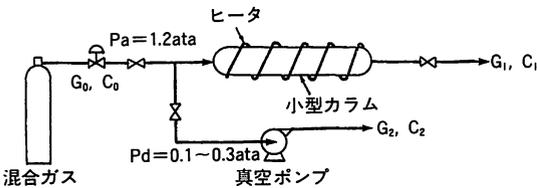


図-1 小型カラム試験装置

3.1.2 結果及び考察

図-2に吸着剤の入口CO₂濃度および再生圧力とCO₂吸着量, 選択性の関係を示す。CO₂濃度依存性については、CO₂吸着量はNa-Xが最も大きくCa-X, Ba-Xがこれに続き、CO₂選択性はBa-XがCa-X, Na-Xよりも高値を示した。また、再生圧力依存性については、CO₂吸着量はCa-X, Na-Xが優位を示し、再生圧力が低いほどCO₂吸着量が増加する傾向を示した。CO₂選択性は、Ba-XがCa-X, Na-Xよりも高値を示した。CO₂選択性は、CO₂吸着量を Δq_{CO_2} , 共吸着するN₂吸着量を Δq_{N_2} として $\Delta q_{CO_2} / (\Delta q_{CO_2} + \Delta q_{N_2})$ で定義した。

以上の結果から経済性を考慮し、吸着性に優れ、選択性も十分なNa-XをPSA用CO₂吸着剤として選定した。

3.2 ベンチスケール試験

小型カラム試験で選択した吸着剤を使用したベンチスケール試験を、仙台火力発電所2号機(175MW石炭焚)に設置し、ボイラ実排ガス(CO₂=約13~15%)による試験を行った。

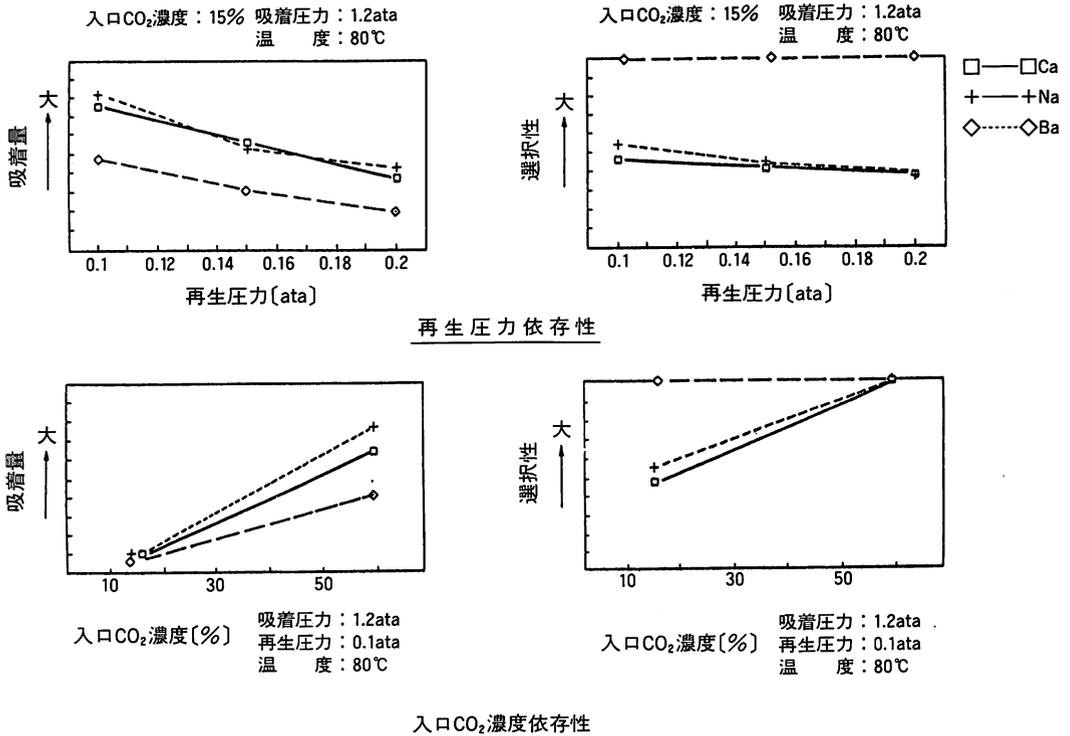


図-2 吸着剤選定試験結果

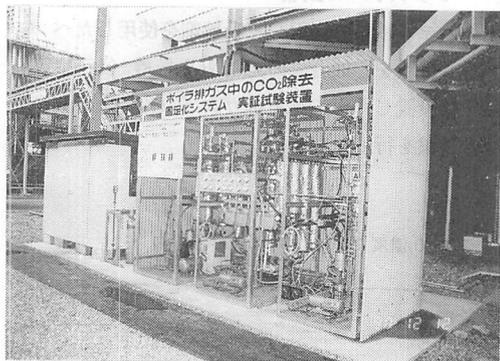
3.2.1 試験装置

本装置のフローシートを図-3に示す。試験装置は吸着塔の前段で、ボイラ排ガス中の水分や不純物を取り除くためのガード吸着塔と、CO₂吸着塔を2段に設けたカスケード式のPSA装置で構成され、第1段でボイラ排ガス中のCO₂を粗濃縮し、第2段で更に高濃度に濃縮する方法を採用した。写1に試験装置外観を、表1に試験装置仕様を示す。

3.2.2 結果および考察

(1) 再生圧力・吸着圧力依存性

図-4に並流パーズ率R=65%に於ける第2段の再生圧力と第2段CO₂濃度との関係を示す。ただし、並流パーズ率Rは図-3におけるG₂₄/G₂₂で定義し、以下単にパーズ率と記す。再生圧力が高真空になると、急速に製品CO₂濃度は上昇する。この事から高真空になる程、



写1 ベンチスケール試験装置外観

表1 ベンチスケール試験装置仕様

項目	仕様
入口CO ₂ 濃度	15 %
処理ガス量	2 m ³ N/h
CO ₂ 回収率	90 %
回収CO ₂ 濃度	99 %
吸着剤	ゼオライト (Na-X)
吸着剤量	10kg/1段・塔 4 kg/2段・塔
吸着圧力	1.1~1.3 ata
再生圧力	0.1~0.3 ata
吸着温度	40~80℃

CO₂吸着量が増大して共吸着N₂量の増大が抑制されている事が判る。

図-5に、第2段の吸着圧力と第2段CO₂濃度との関係を示す。吸着圧力依存性は、吸着圧力が高いほどCO₂濃度が高くなる傾向を示す。

(2) 第2段パーズ率依存性

第2段PSAに於いては、回収されたCO₂ガスG₂₂の中G₂₄を並流パーズガスとして、吸着塔に掃気して塔内に残留するCO₂、窒素を系外にパーズしCO₂濃度の向上を図る。

図-6に再生圧力0.3ataに於ける第2段製品CO₂濃度とパーズ率の関係を示す。パーズ率が增大すると、並流パーズガス中CO₂による残留N₂の置換により、塔内CO₂濃度は上昇し、パーズ率65%で99.3vol%に到達する。

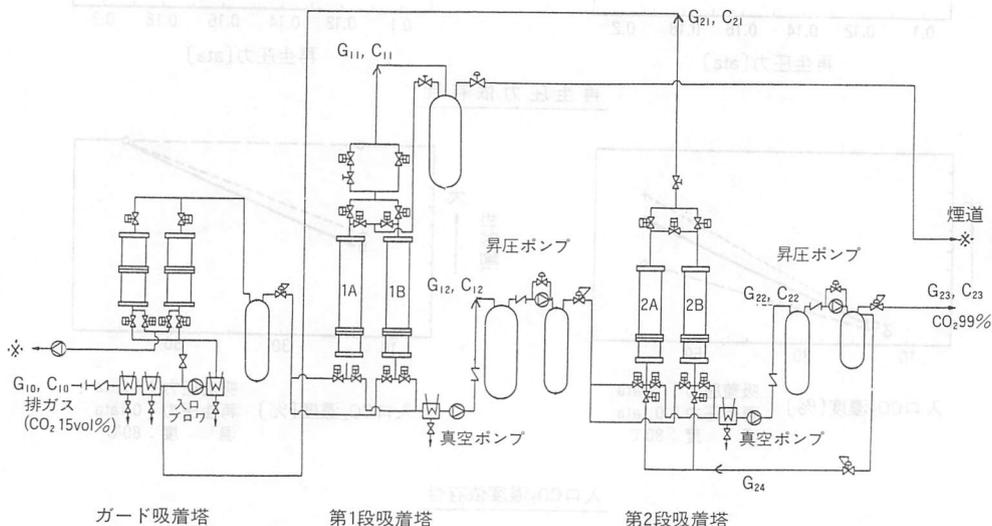


図-3 ベンチスケール試験装置フローシート

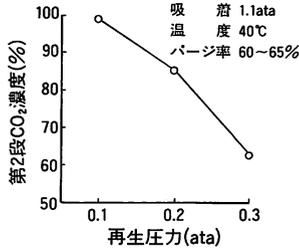


図-4 第2段の再生圧力と第2段CO₂濃度

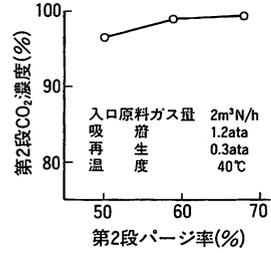


図-6 第2段階パージ率と第2段CO₂濃度

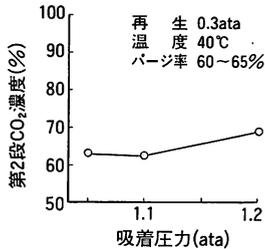


図-5 第2段の吸着圧力と第2段CO₂濃度

(3) 定格性能確認試験

ベンチスケールの定格確認試験を行い、計画性能であるCO₂濃度99%、CO₂回収率90%を達成した。図-7に、ベンチスケール試験結果の一例を示す。通算約7

ヶ月(約3,300時間)のベンチスケール試験において、CO₂吸着量、選択性の低下はなく健全性が確認された。

4. 緒言

代表的な物理吸着法である圧力スイング吸着法(P SA法)にとって、最も基本となりが分離性能を左右する重要な要因となる吸着剤について、水分他微量成分を含む石炭灰ボイラ排ガスに適用でき、含有するCO₂を選択的に分離除去できる吸着剤を選定した。

また、CO₂を15vol%程度含有する実排ガスからCO₂を除去するシステムとして、除湿PSA、1段PSA、2段PSAからなるベンチスケール試験装置により、実排ガスによるCO₂除去技術の検証を行った。

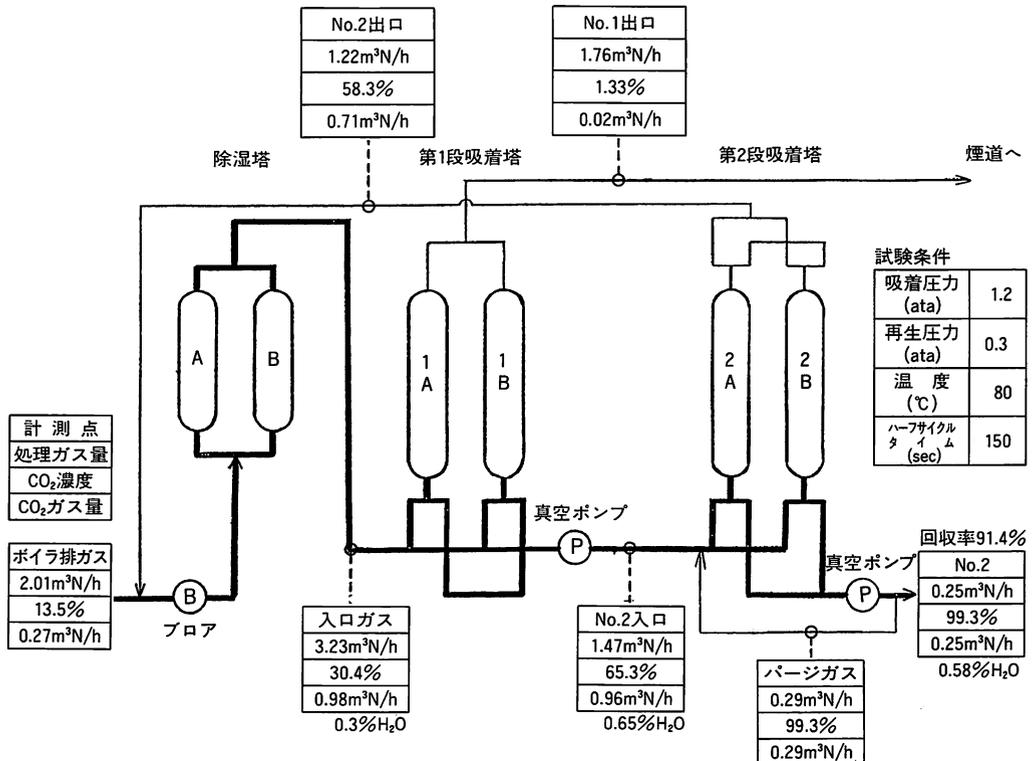
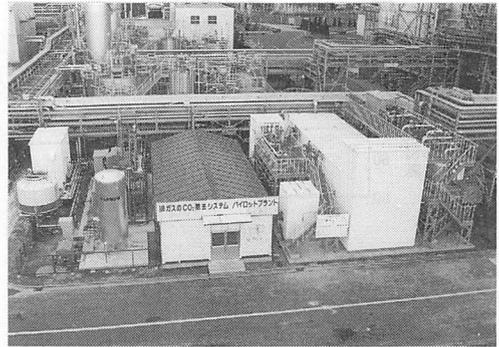


図-7 ベンチスケール試験結果 (一例)

表2 パイロットプラント試験装置仕様

項目	仕様
入口CO ₂ 濃度	15%
処理ガス量	1,700m ³ N/h
CO ₂ 回収率	90%
回収CO ₂ 濃度	99%
吸着剤	ゼオライト (Na-X)
吸着圧力	1.1 ata
再生圧力	0.2~0.3 ata
吸着塔	3塔×2段
除湿塔	2塔

これらの基礎試験の結果、計画性能であるCO₂濃度99%、CO₂回収率90%を達成した。これにより、PSA法による石炭焚ボイラ排ガス中のCO₂を選択的に除去分離できる技術の見通しが得られたとともに、次のステップのパイロットプラントの設計データが得られた。さらに、これらの成果を基に、国内最大級である処理ガス量1,700m³N/hのパイロットプラントを仙台火力発電所3号機(175MW、石炭焚)に設置し、プロセス性能、運転操作性等のPSA法によるCO₂除去技術の実証と大容量化のための開発課題の抽出のため、平成3年11月より試験研究を開始した。写2にパイロ



写2 パイロットプラント試験装置外観

ット試験装置外観を、表2に試験装置仕様を示す。

本パイロットプラントは、CO₂除去システムの総合的な特性を把握するため、分離除去されたCO₂を液化する75m³N/hCO₂液化設備も併設しており、平成5年まで研究運転を予定している。

参考文献

- 1) 川井利長 編：炭酸ガス回収技術，NTS社53~132 (1991)
牧田他：エネルギー・資源学会第11回研究発表会講演文集，229 (1992)。

協賛行事ごあんない

「超高温材料シンポジウムVI

—材料複合化プロセスと高温域計測技術—開催ごあんない

<主催> (株)超高温材料研究センター、(株)超高温材料研究所、山口大学工学部 他

<後援> 通産省中国通商産業局、中国工業技術試験所、中国経済連合会 他(予定)

<協賛> 日本物理学会、日本化学会 他(予定)

<日時> 平成5年3月18日(木)・19日(金)

<会場> ときわ湖水ホール

(山口県宇部市沖宇部524,

TEL 0836-51-7057)

<参加費> 15,000円

(含資料費、交流会参加費、昼食費)

■ 詳細問い合わせ先

〒755 山口県宇部市沖宇部573-3

(株)超高温材料研究所 研究部内

超高温材料シンポジウム事務局

TEL 0836-51-7160