TSS法を用いたCO_2回収液化装置のシステム化研究

エネルギア総合研究所　CO_2回収技術推進担当　香川　慶太

1 まえがき

近年，温室効果ガスに由来する地球温暖化が問題となっている。日本においては，温室効果ガスの約95%がCO_2であり，その排出源として，約30%がエネルギー部門で占められており，CO_2排出量削減のため，様々な研究・開発が実施されている。

当社においても，CO_2排出原単位削減は重要な課題として取り組んでおり，石炭火力発電所排ガス中のCO_2を回収する独自の技術としてTSS法（温度スイング昇華法：Thermal Swing Sublimation）の研究・開発を実施している。

今回は，三隅発電所（石炭火力）において，小型試験装置によるCO_2回収試験を実施し，良好な成果が得られたので，その概要を紹介する。

2 概　　要

（1）TSS法の原理

TSS法とは，CO_2を冷却すると，-78.5℃で液化することなく固化（昇華）する特性を利用し，CO_2を含む排ガスを冷却し，CO_2のみを固体（ドライアイス）として回収する手法である。ドライアイスで回収するため，その体積は著しく小さくなり，保管する際に有利である。さらに，回収したドライアイスを締切り加温することにより，容易に液化が可能であり，輸送の際に有利である。

一方，石炭火力発電所排ガス中のCO_2濃度は，13%程度である。CO_2単体の場合と比較しCO_2の昇華温度は低下し，図1のCO_2濃度とCO_2昇華温度の相関から，昇華温度は-103℃となるため，排ガスを-103℃以下に冷却することにより，排ガス中のCO_2を回収することが可能である。

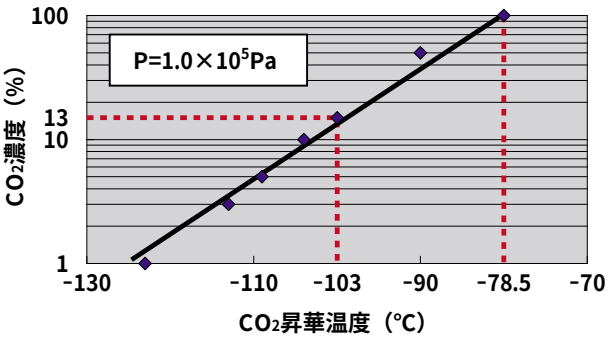

図１　CO_2濃度とCO_2昇華温度の相関

また，排ガス中には10%程度の水分が含まれている。水の凝固点は0℃であり，CO_2の昇華温度と比較し高温であるため，水が先に凝固し，伝熱を阻害する結果，CO_2の冷却・回収に影響する。そのため，TSS法によりCO_2を回収するためには，水分を除去することが必要である。

（2）試験装置構成

① 試験装置系統

図2に試験装置系統を示す。排ガスの供給にはブロワを使用し，排ガス中の水分を，ブロワ前段のミストエリミネータ，ブロワ後段の水分分離装置により数千ppm程度まで除去し，ドライヤに供給する。ドライヤにおいて数十ppm程度まで水分を除去した

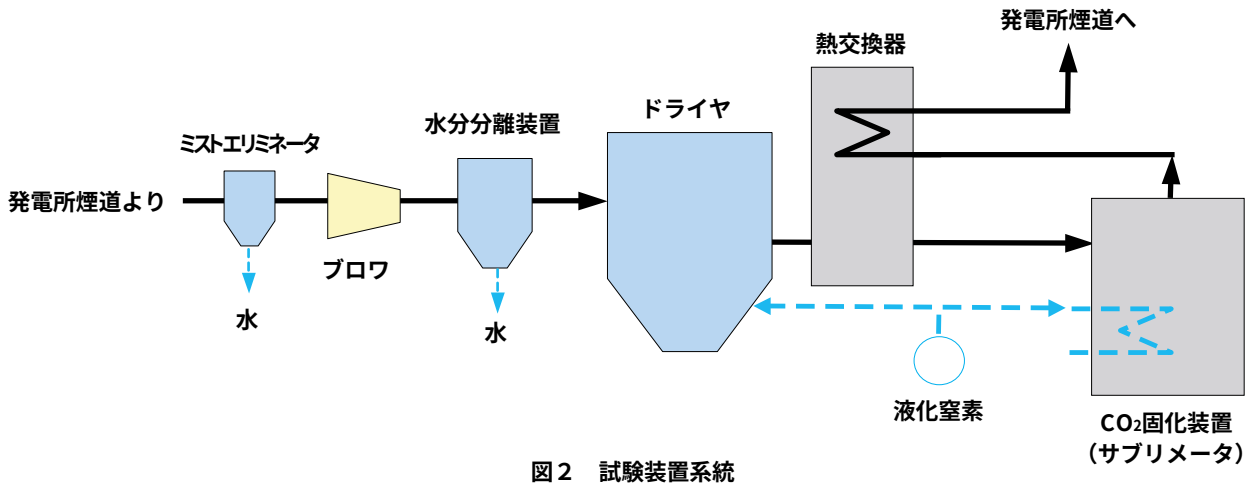

図２　試験装置系統

後，排ガスをCO_2固化装置（サブリメータ）に供給し，CO_2の昇華温度以下まで冷却し，CO_2を回収する。このドライヤおよびサブリメータの冷却用冷媒には，液化窒素（-195.8℃）を使用する。また，サブリメータ入口排ガスの冷却および出口排ガスの冷熱回収のため，熱交換器を設置している。写真1に試験装置外観を示す。

写真１　試験装置の外観

② **サブリメータ**

サブリメータの構造を図3に示す。サブリメータでは，排ガスを液化窒素と熱交換させることにより冷却する。その伝熱管には，伝熱性能を向上するため，フィンチューブを使用している。フィンチューブ内側に液化窒素を供給し，フィンチューブ外側に供給した排ガスを冷却する。フィンチューブ表面付近で冷却された排ガス中のCO_2をドライアイスとして，フィンチューブ表面に付着・捕集する。

③ **ドライヤ**

ドライヤの構造を図4に示す。ドライヤは，除湿用冷媒中に排ガスを気泡として供給し，直接熱交換により排ガス温度を低下させ水分を固化し，冷媒中に捕集するバブリング方式とした。本装置では槽を二重構造とし，内槽には除湿用冷媒として冷熱媒体油（バーレルシリコーンフルード）を充填し，外槽に冷却用冷媒として液化窒素を供給し，除湿用冷媒を冷却する。液体内散気用のエアレータを使用して排ガスを供給することにより，除湿用冷媒内で細かな気泡とし，効果的に冷却すると共に，除湿用冷媒を攪拌し，その温度を均一化する。

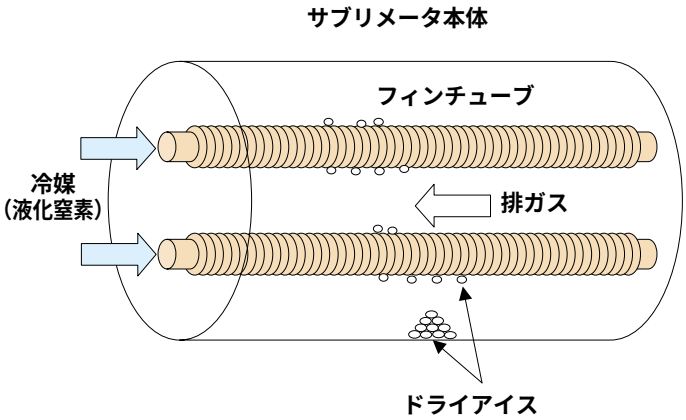

図３　サブリメータの構造

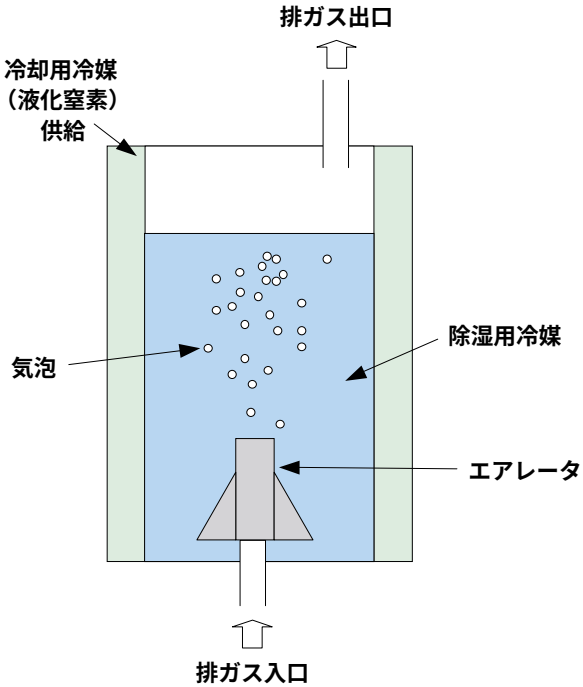

図４　ドライヤの構造

3 研究成果

（1）試験目的

石炭火力発電所実排ガスにより，CO_2回収率，ドライヤの水分除去性能を評価し，TSS法の適用性を確認する。なお，CO_2回収率は，式（1）のとおりとする。

CO_2回収率　＝｛1－（出口CO_2排出量）/（入口CO_2供給量）｝×100%　…（1）

（2）試験条件

事前の模擬ガスを用いた性能確認において最適条件として設定した試験条件を表1に示す。排ガス流量を15m³/hとし，CO_2回収率90%以上，サブリメータ入口水分濃度50ppm以下を目標に，CO_2回収試験を実施した。液化窒素の貯蔵量から，1回当たりのCO_2回収時間は3時間である。試験時の石炭火力発電所の排ガス組成について表2に示す。排ガス中の水分濃度は13%であり，CO_2濃度はドライベースで12.5%である。

表１　試験条件

排ガス流量	15㎥/h
ドライヤ除湿用冷媒温度	-55℃
サブリメータ出口排ガス温度	-105℃
CO_2回収時間	3時間/回

表２　石炭火力発電所の排ガス組成

ガス組成（Dry base）	排ガス温度	水分濃度
N_2:81.9%,CO_2:12.5%,O_2:5.6%	52℃	13%

（3）試験結果

①　水分除去性能

図5に水分濃度と排ガス温度の相関を示す。水分濃度は，ドライヤ入口で約7,000ppm，ドライヤ出口で200ppmであった。サブリメータ入口では，同条件での模擬ガスによる試験データであるが，排ガス温度-80℃まで冷却することにより，約10ppmであった。

各部の水分濃度は飽和水蒸気濃度と同等であり，冷却により固化した水分は試験装置の各部で除去・捕集されており，各装置後流への飛散は見られない。目標のサブリメータ入口水分濃度50ppmを大幅に上回る10ppmを達成しており，高い水分除去性能を確認した。

また，ドライヤ出口では，試験装置の制約上，排ガスは-45℃程度までの冷却であるが，ドライヤ内に固化した水分を捕集可能であることから，ドライヤで，排ガス温度を-50℃程度まで冷却可能であれば，水分濃度50ppm程度まで水分除去可能であると見通せる。

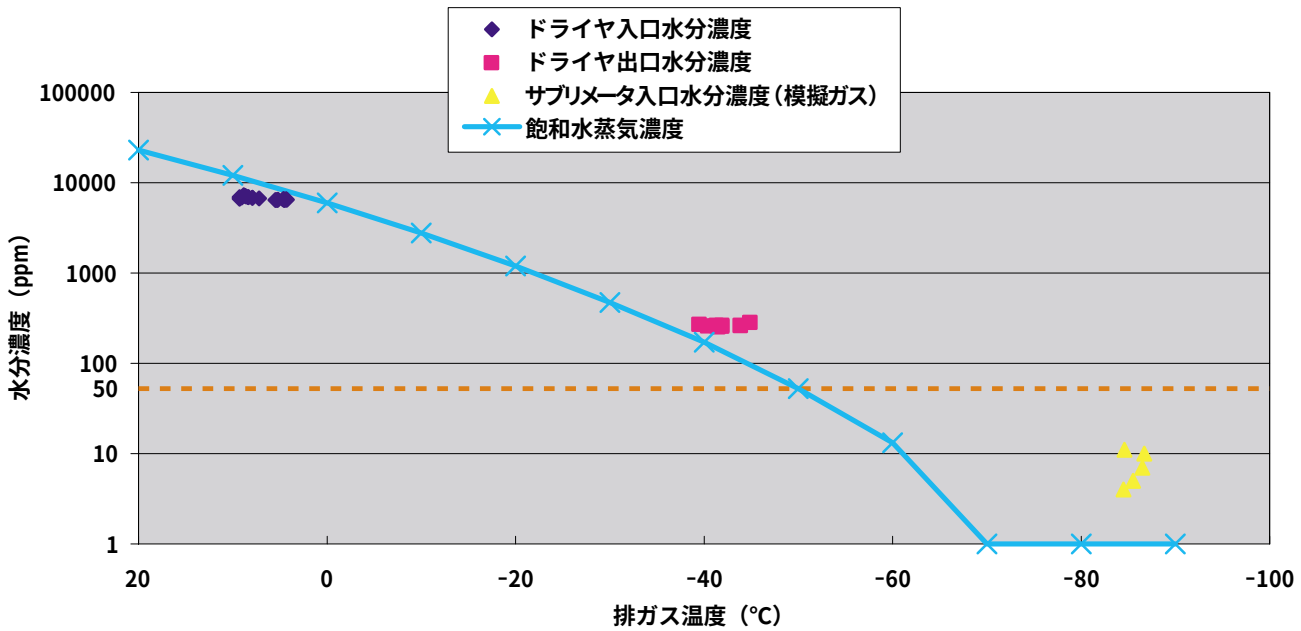

図５　水分濃度と排ガス温度の相関

② **CO_2回収率**

図6にCO_2回収率とサブリメータ出口排ガス温度の相関を示す。

サブリメータ出口排ガス温度が低下すると，CO_2回収率が上昇し，サブリメータ出口排ガス温度が-100℃以下の場合，CO_2回収率90%以上となる。排ガス温度とCO_2回収率の関係は，二次曲線に近似可能であることから，サブリメータ出口排ガス温度により，CO_2回収率を評価可能である。

図1より，CO_2濃度12.5%の場合，CO_2の昇華温度は約-105℃であり，今回の試験結果では，-105℃以下でCO_2回収率は95%以上であることから，当初の予想以上のCO_2回収性能を発揮していることを検証した。

また，排ガス中の水分については，10ppm程度であれば，サブリメータの伝熱性能，CO_2回収性能に影響を与えないことを検証した。

以上のことから，TSS法を用いたCO_2回収システムの石炭火力発電所排ガスへの適用性は高いことを確認した。

（4）成果

本試験より得られた成果を以下に示す。

・TSS法を用いたCO_2回収システムは，石炭火力発電所排ガスからCO_2回収率90%以上を達成したことから，石炭火力発電所への適用は可能である。

・水分については，サブリメータ入口濃度を10ppm以下とすると，CO_2回収性能に影響はない。

4 あとがき

今後は，より大規模の試験装置の開発，および長時間連続の実証試験を実施し，実用化に向けて研究を進めていきたい。

なお，本研究は，三菱重工業株式会社殿と共同研究で実施した。

また，本試験実施に当たり，ご協力いただきました三隅発電所関係者各位に，厚く感謝します。

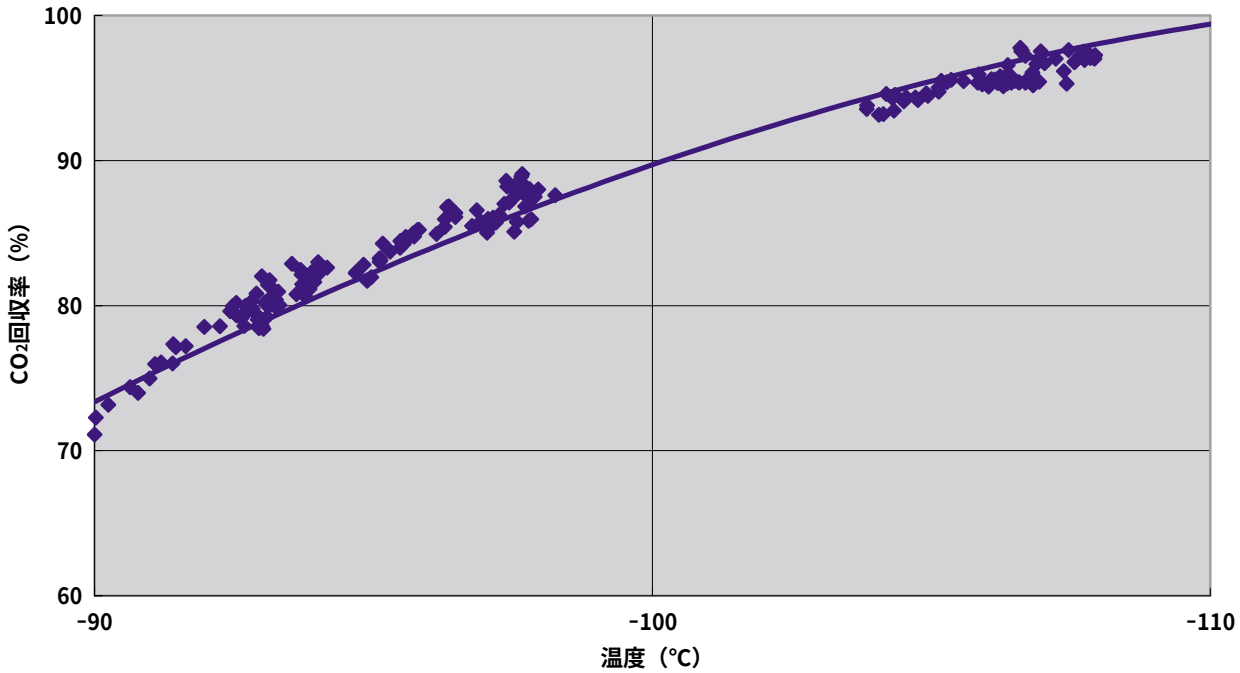

図６　CO_2回収率とサブリメータ出口排ガス温度の相関