

CO₂化学吸収プロセスの開発

～世界最高の低熱消費量への挑戦～

Development of CO₂ chemical absorption process
 ～Challenge at the lowest energy consumption in the world～

三村 知弘* Tomohiro MIMURA
 技術開発研究所
 プラント商品開発室

林 幹洋 Mikihiro HAYASHI
 戦略企画センター事業開発企画部
 シニアマネジャー

萩生 大介 Daisuke Hagiu
 エネルギー事業部プラント技術部
 エネルギー関連プラント室
 マネジャー

抄 録

温暖化対策のため、日本の鉄鋼業界は製鉄所のCO₂排出量を約30%削減する革新的技術開発プロジェクト(COURSE50[※])を2008年に立ち上げた。当社はこのCOURSE50に参画し、化学吸収法を用いたCO₂削減技術の開発を進めている。化学吸収法は大量のCO₂を分離・回収するのに適した技術であるが、多量の熱エネルギーを消費する。そのため、製鉄所で発生する未利用の低品位排熱回収の技術開発と合わせて、熱消費を低減させる技術開発が必要となる。そこで当社では製鉄所内に化学吸収試験プラント(CAT1、CAT30)を建設して、熱消費量の低減に向けたプロセス開発と長期安定運転検証を行った。

Abstract

The steel industry in Japan started COURSE50 project for measures against global warming in 2008. COURSE50 project aims to reduce CO₂ emissions by approximately 30% in steel making works. Nippon Steel Engineering Co., Ltd. joins COURSE50 project, develops the technology to reduce CO₂ emissions by chemical absorption plant. Chemical absorption plant is suitable technology to capture a large amount of CO₂. But this process consumes a large quantity of thermal energy. Therefore, it is necessary to develop a recovery method of low-grade waste heat evolved from steel making process and to reduce energy consumption. We constructed Chemical absorption plants (CAT-1, CAT-30), evaluate the heat consumption and verify the long term stable operation.

1 緒言

地球温暖化対策の重要性が高まる中、鉄鋼業では「革新的製鉄プロセス技術開発(COURSE50)」プロジェクトによるCO₂排出量削減への取り組みが進められている。このCOURSE50では、①水素還元法によるCO₂排出抑制技術と②製鉄所排ガスからのCO₂分離回収技術により、製鉄所から発生するCO₂の排出量を30%削減することを開発目標とし

ている。

このCO₂分離回収技術は、CO₂の高効率大規模削減を可能とする革新的技術として期待され、①分離回収 ②輸送 ③地中への圧入という3要素で構成されるCCS(Carbon dioxide Capture and Storage)の主要構成技術である。当社は、CCS実用化において、CCSのコスト占有率が最も大きい分離回収技術のコスト削減が重要であると判断し、平成16年から技術開発に着手した。

*COURSE50 : CO₂ Ultimate Reduction in Steelmaking process by innovative technology for cool Earth50

*〒293-0011 千葉県富津市新富20-1 Tel : 0439-80-4450

CO₂分離回収には化学吸収法、物理吸収法、膜分離法、物理吸着法等の技術があり、これらは主に適用先の原料ガス(CO₂含有ガス)の性状および製品ガスとして必要とされる品質により使い分けられる。COURSE50では、製鉄所排ガスの中で最も大量のCO₂を含有している高炉ガス(BFG)をCO₂分離回収の原料ガスとし、BFGの性状(常温・常圧)に適した分離回収方法として化学吸収法を選定した(表1参照)。

2 化学吸収法

化学吸収法はCO₂を選択的に吸収するアミン吸収液を利用したCO₂分離回収技術である。吸収塔内ではCO₂を含有するガスとアミン吸収液を向流接触させることで、ガス中のCO₂が選択的にアミン吸収液に吸収される。CO₂を吸収したアミン吸収液はその後、再生塔へと移送される。再生塔では付属したリボイラーに蒸気を供給することでアミン吸収液を加熱再生させて、CO₂とアミン吸収液を分離する。その後、CO₂は再生塔頂から回収される。一方、CO₂を分離したアミン吸収液は熱交換器、冷却器により冷却された後、再度吸収塔へと供給される。

化学吸収法のメリットとして①常温・常圧のガスでも圧縮する事なく(大きな動力を要せず)処理が可能である、②装置構造がシンプルで大量のガスが処理可能である、③再生に必要な熱は120℃程度の低温で利用価値の低い低品位排熱が有効利用可能であることが挙げられる。

その一方で、再生塔でCO₂とアミン吸収液を分離させるために大量の熱エネルギーが必要となり、これが化学吸収プラントのランニングコストの大部

分を占める。従い、化学吸収法ではこの熱消費量を如何に低減するかが技術開発のポイントとなる。一般的に反応性に優れた化学吸収液は、劣化速度が速く、設備腐食を起こす危険性もある。そこで、本技術開発においては、高性能吸収液の開発と連携した化学吸収プロセスの運転条件の最適化、低熱消費量プロセスの開発と吸収液・設備の長期安定性の検証を進めている。

COURSE50では新日鐵株・RITE・東京大学の合同チームが低熱消費量で運転可能となる高性能アミン吸収液の開発を担当している。当社は液開発と連携しながら上記開発・実ガス試験による検証を行うために、2種類の試験プラントを設計・建設し、様々な開発試験を通して、従来の技術を大幅に超える省エネ型化学吸収法の実現に目途を得た。

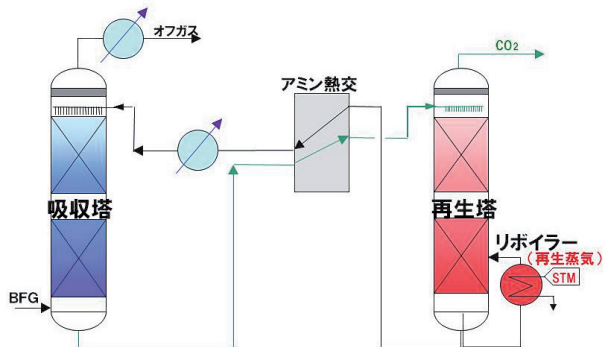


図1 化学吸収の仕組み
Fig. 1 Mechanism of Chemical absorption

3 化学吸収プロセスの開発手順

本開発プロジェクトでは、アミン吸収液毎での最適運転の評価・熱消費量の低減検討を中心に化学吸収法のプロセス開発を進めた。まず始めにアミン吸収液性能の基礎評価を行い、その後当社が設計した

表1 CO₂分離回収技術の比較
Table 1 CO₂ capture-separation process comparison

	化学吸収法	膜分離法	物理吸収法	物理吸着法 (PSA)
特徴	(従来法) ・常圧ガスの処理可能 ・CO ₂ の大量回収が可能 ・熱消費原単位が高い ・吸収液や部材の劣化速度が速い ↓ (当社化学吸収法) ・従来法に比べ熱消費量を低減 ・従来法に比べ液劣化速度が遅い	・高純度COが回収可能 ・有用ガス成分を高圧に維持できる ・低熱消費量 ・常圧・低圧ガスには不向き ・膜の開発が必要 (耐久性・分離性能向上のため)	・CO ₂ の大量回収が可能 ・低熱消費量 ・常圧・低圧ガスには不向き	・装置構成や操作がシンプル ・CO ₂ の大量回収には不向き ・減圧ポンプが必要 (高コスト/設備費・動力)

1t/日のCO₂を回収する試験プラント(CAT1)を用いて本設備でのアミン吸収液の基本性能評価を行った。CAT1での性能評価の結果、高性能であると評価されたアミン吸収液は熱消費量調査、耐久試験を通じた性能安定性評価等、実用化に向け更なる検討が必要となる。そこで当社はCAT1に加え、君津製鉄所内に化学吸収パイロットプラントのCAT30(30t/日のCO₂回収が可能)を建設し、試験運転の評価を実施した。

評価試験用の原料ガスとして採用したBFGは転炉ガスやコークス炉ガスと比べ、CO₂濃度が22%と高く、排出量も多い。そのため、CO₂回収の効率性から化学吸収プロセスにBFGを適用する可能性は高い。また、BFGは回収技術の開発事例が無い還元性ガスでもある。BFGからCO₂を分離した後のガス(オフガス)は製鉄プロセスで利用するため、化学吸収プラントを通過したオフガスが製鉄プロセスに与える影響を検証する必要がある。以上の背景から、原料ガスにBFGを用い、試験評価を実施した。

CAT1にて高性能であると評価したRITE-5C、RN-1についてはCAT30にて長期運転を行い、熱消費量の評価、吸収液の耐久試験、材料腐食試験を実施した。本技報では、このRITE-5C、RN-1での評価検討を報告する。



図2 試験プラント(CAT30)の外観
Fig. 2 Overview of test equipment (CAT30)

4 試験結果

4.1 熱消費量の低減検討

CAT1・CAT30の性能評価試験によるRITE-5C、RN-1の熱消費量の評価結果を図3に示す。ここでは、プラントスケールによる熱消費量の傾向についても整理した。最適設備設計を考慮した場合、CAT30での熱消費量はRITE-5C、RN-1でそれぞれ2.7GJ/t-CO₂、2.5GJ/t-CO₂となった。この数値は既存の吸収液であるMEAや他社実績と比較しても低い、世界最高水準の低熱消費量(最大で62%の削減)である。

熱消費量が低減出来た理由として、RITE-5Cは熱消費量の大きなウェイトを占める反応熱を低く抑えながらも、高い吸収性能を有することが挙げられる。その上で、プロセスでの熱消費量(熱ロス)を整理・解析し、熱消費量がバランス良く低減する運転条件を検討した。その結果、上記の低熱消費量を達成することが出来た。

また、RN-1はRITE-5Cを基に更なる改良を施したアミン吸収液である。RN-1はRITE-5Cよりも更に反応熱を低減している一方、吸収速度はRITE-5Cに比べ僅かに低い。この点についても、RN-1の性能を踏まえて運転条件を検討することで、問題を解決した。結果、熱消費量はRITE-5Cに比べ更に0.2GJ/t-CO₂低下し、2.5GJ/t-CO₂を達成した。

今回の結果ではCAT1に比べCAT30の熱消費量が低減した。これはスケールアップにより回収CO₂量が増加することで、単位CO₂あたりの放熱量が低減したことが要因である。CAT1からCAT30では単位CO₂あたりの放熱量が約0.4GJ/t-CO₂程度であったが、これが実機になると放熱量は更に0.1GJ/t-CO₂程度の低下が予測される。

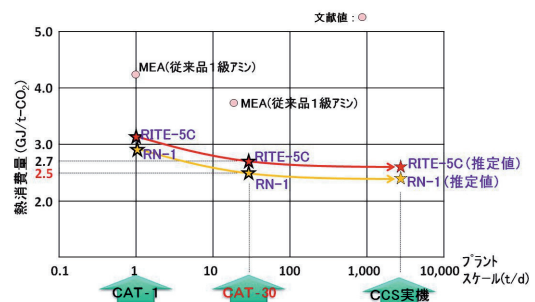


図3 熱消費量の性能試験結果
Fig. 3 Result of performance (energy consumption)

4.2 長期連続試験の結果

吸収液の耐久性およびプラントの安定稼働を確認するため、CAT30にて長期連続試験を行った。

図4はRITE-5Cの長期連続試験の結果である。運転実績は前半1000時間、後半1000時間の計2000時間となる。今回の結果で前半と後半の熱消費量が異なるが、これはプロセスの試験条件を変更したためである。この変更が長期連続試験での機能に影響を与えていない事は確認済みである。

図5はRN-1の長期連続試験の結果である。運転実績は2500時間となり、継続中である(2011年9月)。なお、RITE-5C、RN-1の長期連続試験データは、熱消費量の性能試験とは若干異なる条件にて運転した結果である。

RITE-5C、RN-1の評価結果から、どちらのアミン吸収液も熱消費量・CO₂回収率の低下傾向は見られず、非常に安定していることを確認した。RITE-5C、RN-1はアミン吸収液として、耐久性が高く、CAT30の設備自体の安定稼働も実証出来た。

今回の試験で確認したアミン吸収液の耐久性には蟻酸等の熱安定性塩が影響している事が想定された。熱安定性塩は長期間のCO₂吸収・放散や温度変化を繰り返すことにより生成し、CO₂とアミン吸収液の反応を阻害する。そのため、長期試験と平行して熱安定性塩の増加量も確認した。その結果、RITE-5C、RN-1はMEA等の従来のアミン吸収液に比べ熱安定性塩の生成量が大幅に低い事を確認した。

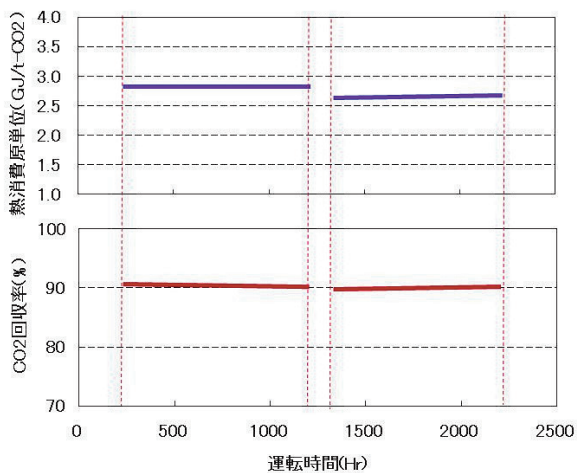


図4 長期連続試験における安定性評価の結果(RITE-5C)
Fig. 4 Result of performance test (long-time stability of RITE-5C)

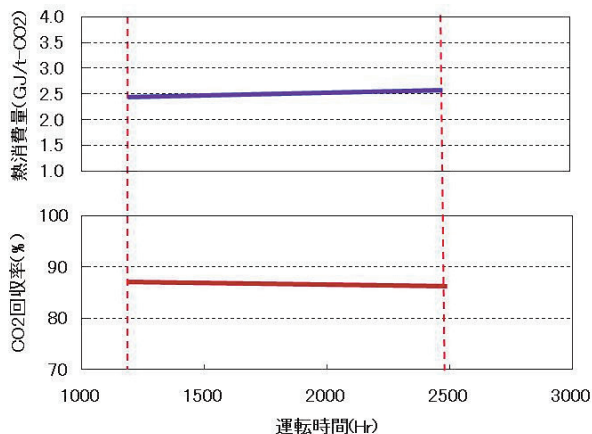


図5 長期連続試験における安定性評価の結果(RN-1)
Fig. 5 Result of performance (long-time stability of RN-1)

4.3 腐食試験の結果

CO₂分離回収プラントではCO₂やアミン吸収液による材料腐食が懸念されるため、腐食試験を実施した。腐食試験では、設備内の数か所に材質の異なる試験片を設置し、長期連続試験後の重量減少量の測定結果から腐食速度を計算した。

試験片は図6に記載した①BFG供給側、②オフガス出側、③再生塔入口側、④再生塔出口側に設置した。材質は耐候性鋼であるCOURTENと、化学吸収プラントの部材として候補に挙がるSS400、SUS304とした。

RITE-5Cの腐食試験結果を図7に示す。結果として、RITE-5CはMEAに比べて試験片の腐食量は小さく、全てが0.1mm/year以下の腐食量となった。

この結果から、オフガスラインやその後段にある

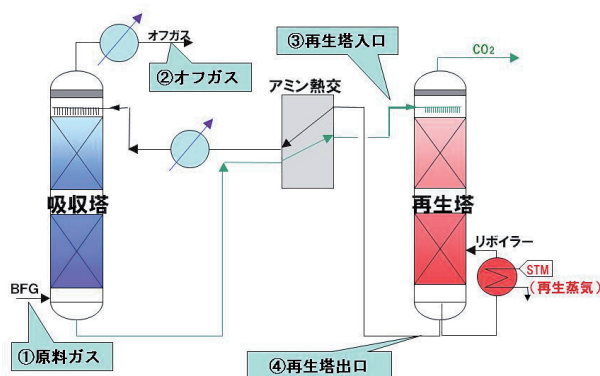


図6 試験片の設置箇所
Fig. 6 Installation position of test pieces

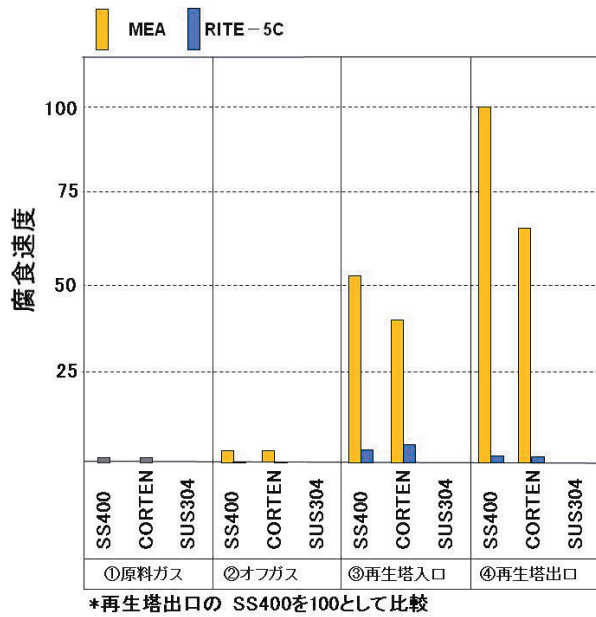


図7 腐食試験結果
Fig. 7 Result of corrosion test

製鉄プロセス、化学吸収プラント本体での腐食の可能性は低い事が判った。また、今回の結果から主要機器をSS400で設計出来る可能性があり、設備コストの削減が期待できる事も判った。

4.4 自己熱再生法による熱消費原単位の低減

当社は熱消費量の低減検討により、これまで2.5 GJ/t-CO₂まで熱消費量を低減した。今後 CCS への適用に向けて一層熱消費量を低減するため、自己熱再生法という技術の検討を進めている。

自己熱再生法の原理を図8の比較例に記す。プロセス流体から熱エネルギーを回収する場合、従来は熱回収の為に温度差が必要な事から、加熱器(FH)で加熱後(2→3)、熱交換器(HX)により熱を回収する(4→5/1→2)。この際、回収できなかった熱は低温で利用価値の低い熱として、冷却器で排熱される(5→6)。これに対し、自己熱再生法では加熱器(FH)による加熱をせず、コンプレッサー(C)による断熱圧縮の作用を利用して、プロセス流体の温度を上昇させる(2→3)。その後熱交換器(HX)で熱を回収し(3→4/1→2)、更にエキパンダー(E)では断熱膨張にてエネルギー回収(4→5)をしながら温度を低下させる。この技術により、加熱器(FH)が小型化若しくは不要となり、プロセス全体での熱回収量が増加、熱ロス量が削減される。

この技術を化学吸収プロセスに応用した形が図9となる。まず、吸収塔で発生する反応熱を、熱輸送媒体にて回収する。熱輸送媒体はコンプレッサーで断熱圧縮され、温度が上昇する。この熱輸送媒体を再生塔で利用することで、吸収塔で回収した熱量分だけ熱消費量が低減する。

具体的な低減効果に関しては現在評価中であるが、自己熱再生法を当社の化学吸収プラントに適用することで計算上は0.3GJ/t-CO₂程度の熱消費量が低減可能となる。そこで今後は本技術と RITE が開発する吸収液を組み合わせることで、更なる熱消費量を低減した化学吸収プロセスの開発を進め、2.0 GJ/t-CO₂以下の熱消費量を目指す。

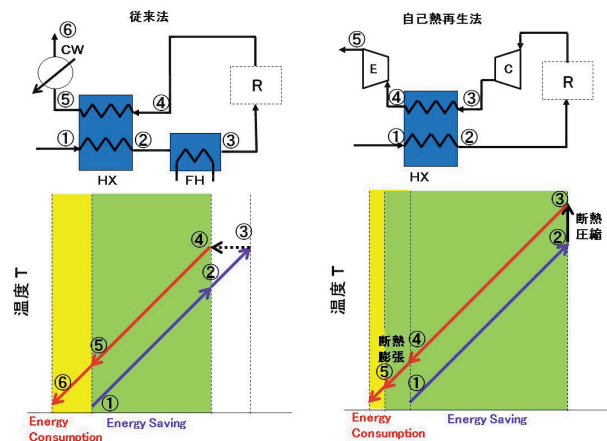


図8 自己熱再生法の原理例
Fig. 8 Principle of self-heat recuperation technology

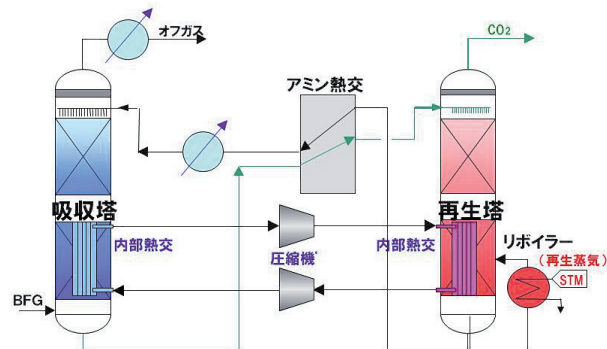


図9 自己熱再生技術の適用
Fig. 9 Application of self-heat recuperation technology

5 今後の展開

当社が開発している化学吸収プロセスは、現在、世界最高水準の低熱消費量を達成しており、長期連

続運転による安定性も実証済みである。今後は実用化に向けて詳細な熱バランス設計、熱消費量低減を図ると共に、吸収塔・再生塔・熱交換器を中心とした設備全般の最適設計検証を進めることで、低コストでの信頼性ある運転が可能な実機を目指す。

6 結言

本稿では化学吸収法の熱消費量の低減を中心とした技術開発と化学吸収プラントの長期安定運転検証を中心に述べた。

当社は、本技術の開発を進めることで、製鉄所に限らず様々な分野でCO₂削減に適用出来るものと期待しており、引き続き技術開発に取り組みつつ、地球温暖化対策へ貢献していく所存である。

最後に、CO₂化学吸収プロセス評価プラント技術開発はNEDO「環境調和型製鉄プロセス技術開発」の委託業務として実施しております。

参考文献

- 1) 堤敦司：東京大学堤研究所 コプロダクション勉強会資料(2010)
- 2) By Randy Haws et al : Sulfur Recovery Symposium (2000)
- 3) COURSE50 社団法人日本鉄鋼連盟
<http://www.jisf.or.jp/course50/index.html>