

1. 二酸化炭素分離・回収プロセスの環境負荷評価

二酸化炭素吸収液に用いられるアミン類や、アミン類から副生成され得る化学物質であるニトロソアミン類については、水生生物をはじめとする生態系や人の健康に対する有害性が懸念されるなどの報告もあるため、石炭火力発電所等の大規模排出源への CCS の導入が進められるにあたり、アミン溶液を用いた二酸化炭素分離・回収プロセスについて予めリスク評価を行い、環境負荷を把握するとともに、必要に応じ環境負荷低減対策をとることが望ましい。（資料編 1-3 を参照）

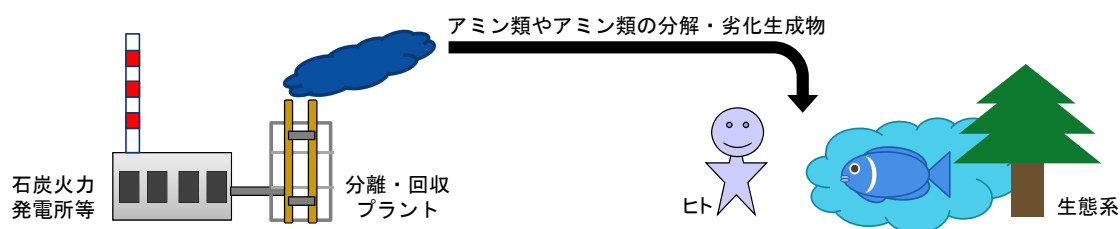


図 1-1 二酸化炭素分離・回収プロセスの環境影響の概念図

本業務は、二酸化炭素分離・回収プロセスに係る環境リスク評価の実施、ならびにパイロットプラントを用いたアミン類およびアミン類の劣化・分解生成物の排出量測定により、環境負荷を把握するとともに、環境リスク評価の実施事例や、環境リスク評価の実施における留意点などをまとめた環境リスク評価ガイドライン策定の検討を通して“事業者による適切な管理”を支援し、環境配慮型 CCS の導入を促進することを目的とする。（資料編 1-4 を参照）

1.1. 分離・回収プロセスの環境負荷の実態把握

使用段階における環境負荷の実態を把握するため、文献調査により、分離・回収プロセスからアミン類等の排出が想定される経路や海外における環境リスク評価事例に係る情報を整理した。また、分離・回収技術を保有する事業者へのヒアリング調査を行い、環境リスク評価ガイドライン策定の検討に必要な情報を収集した。さらに、分離・回収設備を経由させることによる排ガス中の成分の排出状況の変化に係る文献調査を行った。

1.1.1. 二酸化炭素吸収液の主剤として用いられる化学物質

分離・回収プロセスで用いられる二酸化炭素吸収液（アミン※溶液）の主剤として、様々なアミンが用いられているが、典型的に用いられるアミンとしては、モノエタノールアミン

(MEA)、メチルジエタノールアミン(MDEA)、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール(AMP)、及びピペラジン(PZ/PIPA)などが挙げられる。(資料 1-5)

※ アミンとは、アンモニアの水素原子を炭化水素基で置換した化合物の総称。置換した炭化水素基の数が 1 つであれば第一級アミン、2 つであれば第二級アミン、3 つであれば第三級アミンと呼ばれる。

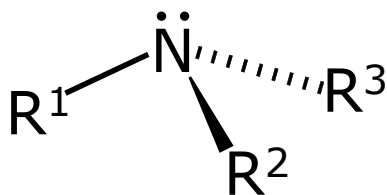


図 1-2 アミンの一般構造式

表 1-1 二酸化炭素吸収液の主剤として用いられる典型的なアミン

物質名称	略称	級数	種類
モノエタノールアミン	MEA	第一級	アルカノールアミン
メチルジエタノールアミン	MDEA	第三級	アルカノールアミン
2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール	AMP	第一級	立体障害型アミン
ピペラジン	PZ/PIPA	第二級	環状アミン

上記の 4 種のアミンの中でも、研究開発におけるベンチマーク物質として、MEA が用いられることが多い。一方、商業化を目指して各々の事業者が独自に開発している二酸化炭素吸収液については、企業秘密保持のため情報が公開されておらず、主剤として用いられる化学物質は不明である。

1.1.2. 分離・回収プロセスからアミン類等の排出が想定される経路

分離・回収プロセスから環境中への排出が想定され得る経路としては、図 1-3 に示すように、主に吸収塔から大気へ排出される経路の他に、洗浄塔を循環する水や、分離・回収プロセスからの廃棄物を介した排出などが考えられる[1]。各々の経路に関する詳細については、資料編 1-8 から資料編 1-12 を参照。

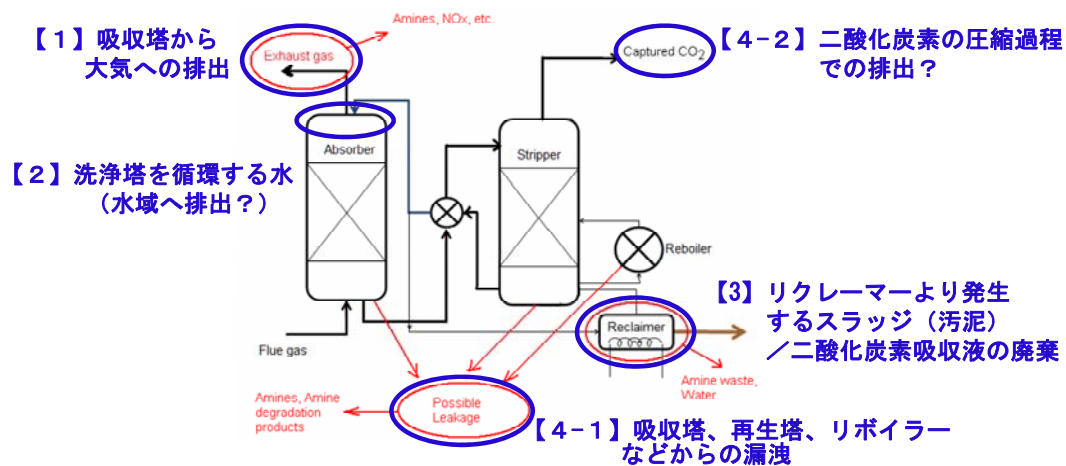


図 1-3 分離・回収プロセスからの排出が想定され得る経路

1.1.3. アミン類の分解・劣化に影響を与える操作条件

アミン類の分解・劣化の程度や、生じる分解・劣化生成物の種類は、二酸化炭素吸収液の主剤として用いられるアミンの種類他、分離・回収プロセスの操作条件などに依存する[2]。

図 1-4 に、操作条件のうち重要な条件を整理した。(資料編 1-6 から資料編 1-7)

- ・ 二酸化炭素吸収液におけるアミン濃度
- ・ CO₂ loading (CO₂ と結合しているアミン分子の割合)
- ・ 吸収塔における反応温度
- ・ 再生塔の温度
- ・ 発電所からの排ガスにおける、酸素、SO_x、NO_x および粒子状物質の含有量
- ・ 粒子状物質の組成 (鉄、ニッケル、バナジウム、リン、クロム、コバルトなど)
- ・ 分離・回収装置を構成する素材がもつ触媒作用

図 1-4 アミン類の分解・劣化に影響を与える操作条件

1.1.4. 分離・回収プロセスの環境リスク評価事例

分離・回収プロセスの環境負荷の実態を把握する一環として、海外における環境リスク評価事例に係る情報を整理した (表 1-2)。詳細については、資料編 1-13 から資料編 1-18 を参照。

表 1-2 調査対象文献と概要

文献番号	調査対象文献	概要
1	Health effects of amines and derivatives associated with CO2 capture (NIPH, 2011)	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 分離・回収プロセスに由来する化学物質について、体系的な毒性情報を収集。 ✓ アミン類、ニトロソアミン類およびニトロアミン類の各々について、暫定的なガイドライン値を提案。
2	Health effects of amines and derivatives associated with CO2 capture (NILU, 2011)	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 分離・回収プロセスについて、ワーストケースを想定した環境リスク評価を実施。 ✓ アミン類やニトロソアミン類などの水溶性が高いことから、地表への沈着は全て湿性沈着に依ると仮定して、簡易的に沈着速度を推計。
3	Assessing Atmospheric Emissions from Amine-based CO2 Post-combustion Capture Processes and their Impacts on the Environment - A Case Study (Azzi et al., 2014)	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 分離回収パイロットプラントを用いた実証試験の結果について報告。 ✓ プラントの操業に伴い、アミン溶液の漏洩が見られたことを報告。

図 1-5 に、文献 2 および文献 3 の環境リスク評価事例で考慮された曝露シナリオを示す。文献 2 では、大気から水域への沈着（湿性沈着）が考慮され、飲料水経由のヒトへの曝露や、水生生物への曝露が考慮されているのに対して、文献 3 では、大気経由のヒトへの吸入曝露のみが考慮されている。次年度、文献調査で得られたこれらの曝露シナリオを参考とし、また分離・回収プロセスの実態把握結果を踏まえ、環境リスク評価のシナリオの検討において曝露シナリオ（案）を策定する。

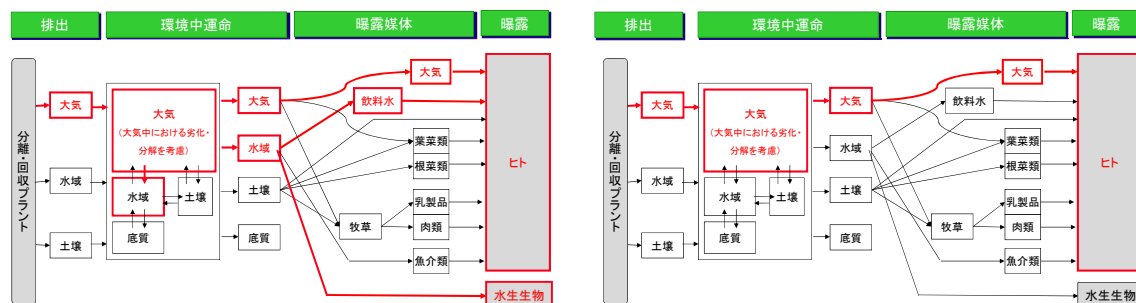


図 1-5 文献 2 および文献 3 で考慮された曝露シナリオ

1.1.5. 分離・回収技術を保有する事業者へのヒアリング

1.1.5.1. ヒアリングの概要

(1) 趣旨

ガイドライン策定のため、分離・回収技術を保有する事業者へのヒアリングを行い実態の把握を行った

(2) ヒアリング内容

分離・回収技術を保有する事業者に対して、以下の内容のヒアリングを実施した。

表 1-3 分離・回収技術を保有する事業者へのヒアリングの概要

ヒアリングの概要	ガイドライン策定に必要な情報を収集。
ヒアリング内容	① 分離・回収プロセスの設計のポイントについて ② 分離・回収プロセスにおけるサンプリングとモニタリングについて ③ 分離・回収プロセスからの排出状況について ④ 排出抑制技術について（導入予定を含む） ⑤ 今後のリスク評価の実施について

また、ヒアリング結果との比較を行うため、参考情報として、三川 CO₂ 分離回収プラントに関する情報の整理を行った。なお、ヒアリングと同様の内容に加えて、次年度の放散試験の結果に基づき実施する環境リスク評価に必要な情報についても整理を行った。

表 1-4 三川 CO₂ 分離回収プラントに関する情報整理の概要

情報整理の概要	環境リスク評価の実施およびガイドライン策定に必要な情報について整理。
情報整理の内容	① 分離・回収プロセスの設計のポイントについて ② 分離・回収プロセスにおけるサンプリングとモニタリングについて ③ 分離・回収プロセスからの排出状況について ④ 排出抑制技術について（導入予定を含む） ⑤ 今後のリスク評価の実施について ⑥ 分離・回収プロセスから排出される物質について ⑦ その他、曝露評価に必要な情報

(3) ヒアリングの実施スケジュール

表 1-5 に、ヒアリング対象事業者と、ヒアリングの日程について示す。

表 1-5 分離・回収技術を保有する事業者へのヒアリングの実施スケジュール

ヒアリング対象事業者	日程
(株) IHI	平成 27 年 2 月 5 日 (木)
三菱重工業 (株)	平成 27 年 2 月 6 日 (金)
日揮 (株)	平成 27 年 2 月 25 日 (水)

1.1.5.2. ヒアリング結果 (概要)

以下に、ヒアリング結果の概要を示す。詳細については、資料編 1-19 から資料編 1-24 を参照。

① 分離・回収プロセスの設計のポイントについて

プロセス全体のエネルギー効率の向上や、吸収液の劣化・損失の低減に重点を置いた研究開発が行われている。ここで、分離・回収プロセスに要するエネルギーには大きく 2 種類あり、1 つは再生塔で消費する蒸気量、もう 1 つがブロワーやポンプの動力消費量である。なお、エネルギー効率を高めるためには、吸収液の他、充填剤や熱プロセスの開発が重要である。また、一般に、燃焼排ガスを対象とした場合の回収効率は 90 %ほどであるのに対して、分離・回収プロセスが天然ガスの精製に適用された場合には、99.99 %ほどの回収効率が求められる (LNG として出荷する場合)。このように、回収量あたりの必要エネルギー量は、必要とされる回収率に大きく依存するため、単純な比較は難しい。

② 分離・回収プロセスにおけるサンプリングとモニタリングについて

研究開発においては、吸収塔からの排ガスを対象としたモニタリングや、吸収液の劣化状況の把握などが実施されている。また、商業機においては、アミン類等を含む VOC (揮発性有機化合物) がモニタリングのポイントとなる。なお、米国においては、環境保護庁 (EPA) などによる VOC に対する規制が、分離・回収プロセスの操業に係る重要な規制である。

③ 分離・回収プロセスからの排出状況について

燃焼排ガスを対象とした場合には、排出経路として、吸収塔から大気への排出、洗浄塔や冷却装置から生じる排水、リクレーマーで生じる残渣が挙げられる。この他、二酸化炭素の圧縮過程から、微量のトリエチレングリコール (TEG) を含んだ水蒸気が大気に排出され、

僅かに TEG を含んだ排水も生じる。ここで、排水やリクレーマーで生じる残渣は、産業廃棄物として処理委託されている。また、吸収塔から排出される排出量は数 ppm ほどであり、吸収塔出口での排ガスの温度は 30～43℃で操業されていること等が明らかになった。次年度、これらの情報を参考として、環境リスク評価のシナリオを策定する。なお、分離・回収プロセスが天然ガスの精製に適用された場合には、吸収塔で処理されたガスは製品として出荷され、再生塔からのガスも硫黄回収装置内で燃焼処理された後に大気中に排出される（随伴するアミン類なども同時に焼却される）ため、基本的にアミン類の環境中への排出はない。

④ 排出抑制技術について（導入予定を含む）

2 段の洗浄塔を用いた排ガスの洗浄や、運転温度および液／ガス流量比による排出抑制等の技術などが実施または計画されている。また、「排出抑制対策を講じる際にどこまで排出を抑制すれば良いのか、経済合理性にも配慮された目安があることが望ましい」との要望もあった。

⑤ 今後のリスク評価の実施について

次年度に策定するガイドラインについて、「このような手順でリスク評価を実施すれば大丈夫という指針があることが望ましい」との要望がある一方で、「経済合理性に配慮すべき」とのご要望もあった。この両方の要望を完全に満足するのは難しく、また、経済合理性に関しては事業者ごとに判断が異なると思われるため、ガイドライン策定を検討する際には、いくつかのオプションについて検討することが適切であると考えられる。

1.1.6. 分離・回収設備を経由させることによる排ガス中の成分の排出状況の変化

IEAGHG (IEA Greenhouse Gas R&D Programme) の援助を受け、オランダ TNO（応用科学研究機構）がまとめた報告書「Emissions of Substances other than CO₂ from Power Plants with CCS (2012)」では、実証プラント等における測定結果に係る文献調査に基づいて推計された、分離・回収設備を経由させることによる排ガス中の成分（NO_x、SO_x、重金属など）の排出状況の変化が報告されている。

当該報告書[3]によると、石炭火力発電に分離・回収設備を付設した場合、SO_x、揮発性の低い金属、PM などの大気中への排出量が減少する傾向にあると整理されている。一方、NO_x、一酸化炭素、アンモニアなどの大気中への排出量が増加する他、リクレーマーからの廃棄物なども増加する傾向にあると整理されている。（資料編 1-25）

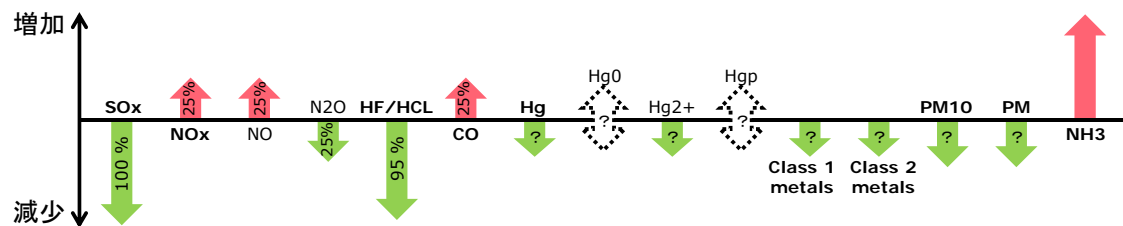


図 1-6 分離・回収設備を経由させることによる排ガス中の成分の変化[3]

- ※1 分離・回収設備がない場合をベースラインとした相対的な排出量の変化または廃棄量の変化を示す。
- ※2 「？」は特に不確実性が残ることを意味する。
- ※3 Hg0：水銀元素（elemental mercury）、Hg2+：酸化水銀（oxidized mercury）、Hgp：微細粒子に凝縮した状態の水銀（condensed on fine particulates）、Class 1 metals：不揮発性の金属（Cr, Co, Mn, Ni, Zn, Cu）、Class 2 metals：半揮発性の金属（As, Cd, Sb, Pb）、Class 3 metals：揮発性の金属（Hg, Se）
- ※4 NOx および CO の増加は、燃料消費量の増加に伴うもの。

1.2. アミン系吸収液からの放散試験

本プロジェクトでは、平成 27 年度に石炭火力発電所である三川火力発電所（福岡県大牟田市、株式会社シグマパワー有明）に設置された二酸化炭素分離回収パイロットプラントにおいて、実際にアミン吸収液を用いて、排ガス中の CO₂ 分離回収試験を行い、排ガスに随伴したアミンの大気中への放散量等を実測する試験が予定されている。大気中への放散量は ppm レベル(又はそれ以下)であると想定され、微量の放散物質を正確に分析、定量する技術が必要となる。アミン放散量の測定に関する検討・報告事例は、ヨーロッパの研究機関などから複数あり、それらの情報を入手し、分析技術および影響因子の調査を行った。また、放散量は極微量なため、CO₂ 分離回収プラントの運転条件によっても変動することが予想される。そのため、運転条件影響についての報告事例もあわせて調査した。

1.2.1. 高感度分析技術のベンチマーク

CCS の技術開発に取り組む研究機関がアミン放散物質の同定・定量に関して、公開している技術情報を文献調査した。キーワードによる検索システムを通じた入手可能な公開論文および GHGT (Green House Gas Technology) 会議の予稿集 (Energy Procedia) 検索も併用し調査を行った。実証規模の CO₂ 分離回収プラントレベルでのアミン放散量の測定を実施し、報告した事例は少なく、その実証プロジェクトへ、世界的に著名な研究機関が一部重複する形で、参加していることがわかった。ノルウェーの SINTEF、オーストラリアの CSIRO、ベルギーの laborelec などの研究機関である。また、ノルウェーの Statoil、Aker、ドイツの RWE、BASF、デンマークの Dong などが事業者、メーカーの立場でプロジェクトに参加している。公開情報を表 1-6 に纏めた（資料編 1-26）。調査結果詳細を下記にまとめる。

1.2.1.1. サンプルング方法

ガス中に含まれる物質の分析には、インピンジャー法に代表されるバッチ式によるガス採取、その後の化学分析が行われている。加えて、オンラインで連続的にガスを採取し、その成分を測定する分析方法の適用が行われるようになっている。今回調査した事例においても両者を併用して分析を行っている [4] - [15] [30] [33]。

プラントガス配管からインピンジャー又は測定装置にガスを導く導管中に、ガスが凝縮すると正確な濃度測定が困難になる。導管中にガスを凝縮させない工夫が必要である。プラントガス配管中の流れはガス(気体)とミスト(液滴)で構成される。ミストはガスに比べ大きな質量を持つことから、サンプルング時のガス吸引速度を配管中のガス速度と同じにす

る必要がある。図 1-7 はガス吸引速度(V_s)と配管内ガス速度(V_0)の関係模式図である（資料編 1-27）。 $V_s > V_0$ の場合、ガス成分がミストに比べ多くガスサンプリングプローブ入口を通過する。一方、 $V_s < V_0$ の場合、逆にミスト量が多く入ることになる。つまり、正確な濃度測定には、両速度を等しく（等速吸引）する必要がある。1.4.2 項のガスサンプリング装置設計の際には本項目を反映させている。

表 1-6 世界の代表的な研究機関/プラントで採用されている計測方法

事業者		(株) 東芝		SINTEFF, Statoil, Aker		RWE(BASF, Linde)		LABORELEC(DONG)		CSIRO	
サンプリングプロセス	計測方式	オンライン	バッチ	オンライン	バッチ	オンライン	バッチ	オンライン	バッチ	オンライン	バッチ
	ガス等速吸引法	○	○	○	○	○(推定)	○(推定)	○	○	○	○
	ガス加熱法	ガス加熱・気化 (~150℃)	ガス加熱・気化 (~150℃)	ガス加熱・気化 (~140℃)	加熱なし	不明	不明	ガス加熱・気化 (80-120℃)	ガス加熱・気化 (80-120℃)	加熱あり	加熱あり
	ガス分岐有無	ガス気化後分岐	ガス気化後分岐	無	無	不明	不明	ガス気化後分岐	ガス気化後分岐	無	無
	ガストラップ方式 (冷却手法)	—	空+2連 (氷水)	—	2~3連+空 (氷水)	—	不明	—	2連+空 (氷水)	—	1連+空+2連 (氷水)
分析装置 (ガストラップ後含む)	ガストラップ液	—	純水	—	硫酸0.1M スルファミン酸	—	不明	—	不明	—	分析対象による
	トータルアミン (測定下限値)	PTR-MS※1) (ppb)	GC/MS, LC /MS(ppb オーダー)	FT-IR※2) (1ppm)	GC/MS, L C/MS(ppb ~ppb)	FT-IR (1ppm) PTR-MS (ppb)	不明	FT-IR※3) (1ppm)	FID	FT-IR (1ppm)	IC, GC/MS, LC/M SMS
	ミスト (粒径範囲)	光散乱方式 (0.2-10μm) ラボ中心に計測 実績あり	—	不明	—	電気移動度方式 (5.6-520nm) 光散乱方式 (0.2-10μm)	—	電子式低圧法 (1-10μm)	—	不明	—
引用文献番号		27), 30)		1)~6)		7), 8)		9)~11)		12)	

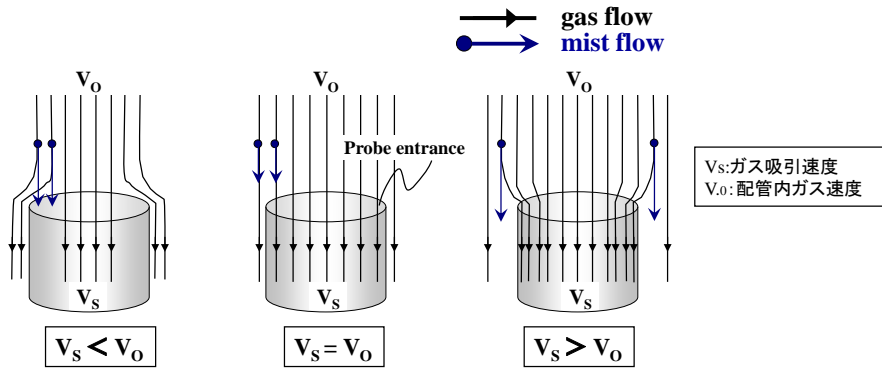


図 1-7 ガス吸引速度(V_s)と配管内ガス速度(V_0)の関係模式図

1.2.1.2. 分析装置

バッチ方式は排出ガス配管からガスの一部を水等の溶液に吸収させ、その溶液を化学分析する方法が用いられている。化学分析に用いる分析装置はガスクロマトグラフィー (GC)、液体クロマトグラフィー (LC)、イオンクロマトグラフィー (IC) などで、溶液中の物質濃度を求め、インピンジャーに通気したガス量からガス濃度を算出することができる。

オンライン方式は、排出ガス配管からガスの一部を直接分析装置に導き、リアルタイムで分

析を行う方法である。本方法に用いられる分析装置としては、赤外吸収スペクトル (FT-IR)、シフトマス (Shift-MS)、飛行時間質量分析計 (TOF-MS)、プロトン移動反応質量分析計 (PTR-MS) などが用いられている。

表 1-7 に性能比較を纏めた (資料編 1-28)。バッチ方式はオンライン方式の装置に比べ可搬性に優れており、その後の化学分析装置に GC-MS 等を選択することで計測下限値も十分である。ただし、サンプリング時 (インピンジャー内の吸収溶液への溶解過程)、吸収溶液の化学分析装置までの運搬などの時間経過、対象物質によっては抽出などの前処理操作の過程などで、例えば高揮発性物質の場合に誤差が大きくなる可能性が指摘されている [15]。オンライン方式はリアルタイムで測定できるため、上述の前処理操作過程での誤差は軽減する。調査の結果、オンライン方式の分析装置の中では FT-IR 以外の分析装置はどれも ppb レベルの計測下限値を有していたが、湿度の影響が認められる (Shift-MS) ものもあった。

表 1-7 世界の代表的な研究機関/プラントで採用されている分析装置の性能の比較

計測ニーズ	分析装置	バッチ計測 ※1)	PTR-MS	FT-IR	Shift-MS	TOF-MS ※7)
1. オンライン計測		×	○	○	○	○
2. 多成分計測		○	○	△※2)	○	○
3. 計測下限値※3)		△ (ppt~ppm)	○ (ppt~ppb)	×	△ (~ppb)	○ (ppt~ppb)
4. 耐湿度 (耐高温)		○	○※4)	△	△	○※4)
5. 高揮発性物質の計測		×	○	○	○	○
6. 未知放出物の同定		○	△	△	△	○
7. 可搬性		○	△	△	△	△
8. 簡便性		△※6)	○	○	○	○

※1) 液中バブリングトラップ→GC、IC、LC などの計測

※2) 計測対象種が多くなると、定量性が保てなくなる。また、類似物質は個別定量ができない。

※3) アミン種により異なる。また、バッチ計測は、サンプリング時間や濃縮有無により異なる。

※4) FT-IR などに比べ、水分の影響を受けにくいとされている (60℃飽和水蒸気まで影響ないことを確認済み)。

※5) 高揮発性物質は、液中トラップしづらいため。トラップ後の変性が懸念される。

※6) インピンジャー、吸収剤、冷却トラップ等の、設置・洗浄・交換作業がやや煩雑。

※7) PTR-MS の分子量検出分解率を高め、未知物質の同定能力を高めたもの。高額である点が欠点。

1.2.1.3. H27 放散試験に向けての分析装置・プロセスの選択

まず分析方式であるが、調査結果に示されたように、他の研究機関においてバッチ方式とオンライン方式の両方を採用していることから、本プロジェクトにおいても、同様に両者を併用することとする。バッチ式で用いる化学分析装置としては、GC-MS と LC-MS を用いることとした。これにより、バッチ式でサンプリングしたガス中の物質を捕捉することとする。オンライン方式では、計測下限の低い PTR-MS を採用する。プロトン付加した物質の質量を測定する原理の分析装置であり、ノルウェーの Mongstad でも同じ原理の計測が行われている[8][9]。ガスの凝縮対策にはサンプリングガスを導く導管を加熱できる仕様とし、加熱温度は再生塔温度と同じ温度の 120℃とする方針とした。サンプリングガス速度は等速吸引する仕様とする。図 1-8 はサンプリングのプロセスを示すイメージ図である（資料編 1-29）。分析装置およびインピンジャー前のウォータークーラー部までは導管を加熱する予定である。

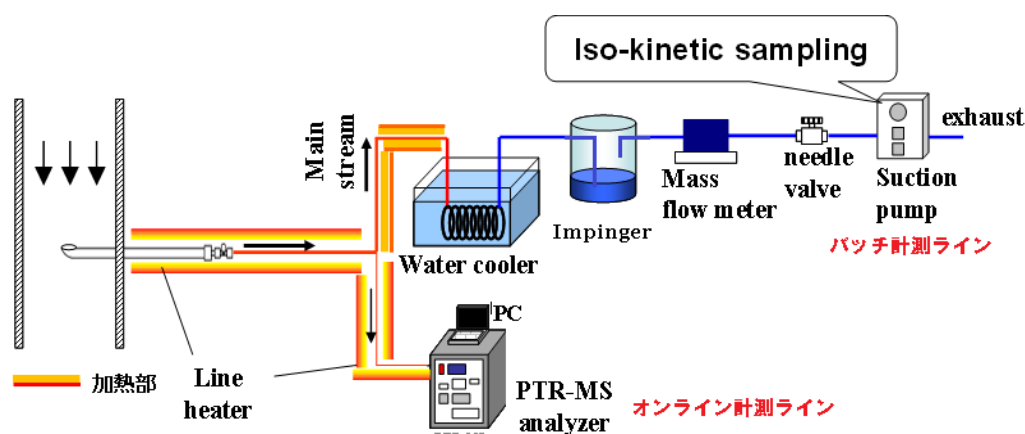


図 1-8 排ガス配管から計測機器への導入イメージ図

1.2.2. アミン放散に影響する因子

アミンの放散量に影響する因子について、既に報告されている情報から抽出・纏めたと
ろ、アミンの種類だけでなく、運転条件によっても放散量に影響が出ることが確認された。
表 1-8 はアミン放散に影響する因子をまとめたものである（資料編 1-30）。これらの因子
を考慮した上で H27 の放散試験の内容を検討することとする。

表 1-8 アミンの放散量に影響する因子のまとめ

アミンの放散量に 影響する因子	左記の因子が 与える影響	三川CO2分離回収プラント 設備における状況	引用文献
SOx(SO3)	アミン随伴のミスト増加による 放散量の増加	常設の追設脱硫装置により低SOx運転 中であるため左記因子の影響は微小	13), 14), 16)
粉塵(すす)	粉塵がアミンを吸着し放出され ることによる放散量の増加	既設発電所の脱塵装置の操作が必要で あるため、操作不可能	7), 8)
CO2ガス濃度	アミン随伴のミスト増加による 放散量の増加	石炭燃焼条件に依存するため固定 (操作自体は可能)	18), 19), 22), 23), 27)
吸収液中のCO2量	アミン随伴のミスト減少による 放散量の減少	運転条件最適化後に固定 (操作不可能)	27), 28)
リーク液流量	アミン随伴のミスト増加による 放散量の増加	制約条件内で操作可能※	23)
吸収塔上部温度 (吸収液、排ガス、etc)	ガス中のアミン濃度の増加によ る放散量の増加	制約条件内で操作可能※	18), 22), 23), 29), 30)
使用するアミンの種類	ガス中のアミン濃度の増減に伴 う放散量の増減	異なるアミンを用いることで影響の評価が 可能※	6), 27), 31), 32)
アミン分解物(劣化アミン)	ガス中のアミン濃度の増減に伴 う放散量の増減	影響の評価は可能だが長時間の運転が 必要※	30), 33)

1.2.3. H27 放散試験に向けてのコンセプト検討

H27 に三川発電所の石炭燃焼排出ガスからの CO2 分離回収試験を実施し、アミン放散量の
測定と東芝が作成したアミン排出抑制装置の検証を予定している。アミン排出抑制装置の詳
細は 1.4 項に記すが、ここでは H27 中に作成予定の試験計画の方向性(コンセプト)について
検討した結果を述べる。

アミン放散に影響する因子として、吸収液のアミン種類がある。H27 の放散試験では世界
的に広く使用実績のある 2-aminoethanol (ME A) と Toshiba solvent-1 (TS-1) を対象に実施
する予定である。

分離回収試験の運転時間は予算などの様々な制約から一つの吸収液に対して、360 時間前
後の予定である。その中で、放散物質の定量および、アミン排出抑制試験装置の検証を行う
予定としている。

T S - 1 吸収液については、東芝において実績があることから、吸収塔から排出される(放散される)アミン化合物についての知見が豊富にある。一方、M E Aについては、文献等の公開情報をもとに放散される可能性のある化合物を纏めた(資料編 1-31)。下記の図 1-9 に掲載の物質が M E A 吸収液中に生成・検出されるとの報告があり、報告機関一様に検出される物質、一部の機関でのみ検出される物質と様々であるが、M E A を吸収液に使用した際に、放散する可能性があると思定しておく必要がある。

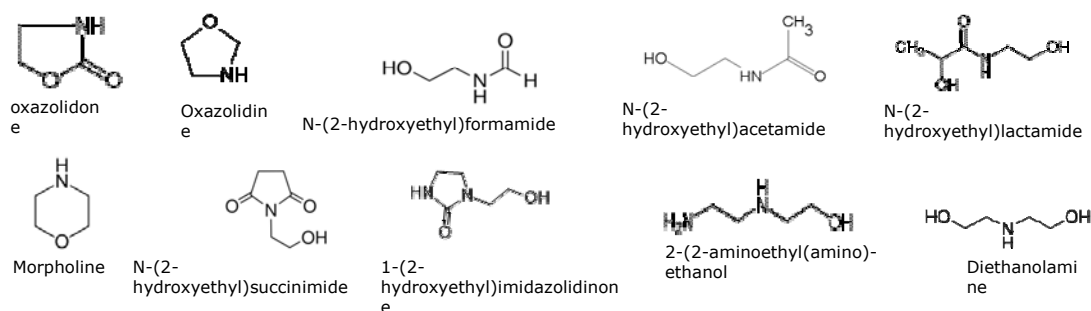


図 1-9 M E A 吸収液を使用した際に、生成可能性のある化合物

運転時間を 360 時間程度とした場合、吸収液中に生成するアミン劣化物質が少ないことが予想される。この場合、既設の吸収塔および洗浄塔を通過する放散物質量が少なく、その下流で試験実施予定のアミン放散抑制試験装置の評価が難しくなる可能性がある。アミン劣化物質を意図的に加えて、長時間運転した状態の模擬液を調整し、加速試験を行うことも検討する予定であるが、詳細は H27 年度の試験計画立案作りの中で詰めることとする。

1.3. 環境リスク評価

次年度の三川 CO₂ 分離回収プラントにおける放散試験の結果に基づき実施する環境リスク評価の試行のため、文献調査及び実態把握結果を基に、現時点での評価対象物質（暫定）の整理を行った。また、化審法における有害性データ収集の考え方[37][38]を参考とし、有害性データの収集を行った。なお、収集した有害性データの信頼性の確認、有害性評価値の導出については次年度に行う。

1.3.1. 環境リスク評価の対象物質（暫定）

有害性評価および曝露評価を行うためには、評価対象物質に係る情報が必要である。また、次年度の放散試験では、Toshiba Solvent 1 (TS-1) および MEA 溶液が用いられる予定である。各々の吸収液について、現時点での評価対象物質（暫定）の整理を行った結果を以下に示す。なお、次年度の放散試験で新たに評価対象とするべき物質が同定された場合等には、評価対象物質を再び検討した上で、有害性評価および曝露評価を行う。

（１）Toshiba Solvent 1 (TS-1)

これまでの使用実績に基づき、分離・回収プロセスから排出されることが明らかにされている約 20 物質を評価対象物質（暫定）とする。

（２）MEA 溶液

表 1-9 に示す文献を対象とした文献調査を行い、MEA 溶液を用いた分離・回収プロセスから排出される可能性のある化学物質を整理し（表 1-10）、これらを実評価対象物質（暫定）とした。なお、整理にあたっては、調査対象文献において、測定対象とされた化学物質または排出の可能性が指摘された化学物質を抽出した。

ここで、表 1-10 に示す化学物質には、二酸化炭素吸収液の主剤である MEA の他、その劣化物、分解生成物も含まれている。1.1.3 項で述べたように、アミン類の分解・劣化には各種の操業条件が影響することから、MEA 溶液を用いた場合であっても、プラントごと又は試験ごとに、生成する劣化物、分解生成物は異なる。この意味において、表 1-10 に示す化学物質のリストは、次年度の放散試験で実際に生成・検出される物質よりも幅広く整理したものに相当すると考えられる。

表 1-9 調査対象文献と概要

文 献 番 号	調査対象文献	概要
1	[39] Emission results of amine plant operations from MEA testing at the CO ₂ Technology Centre Mongstad (Morken et al., 2014)	ノルウェーTechnology Centre Mongstad (TCM;約 100 トン・CO ₂ /日)において、天然ガス火力を対象とした分離・回収プロセスからの排出物質を定量。
2	[40] Assessing Atmospheric Emissions from Amine-based CO ₂ Post-combustion Capture Processes and their Impacts on the Environment - A Case Study (Azzi et al., 2014)	オーストラリア Loy Yang 分離・回収パイロットプラント (約 1 トン・CO ₂ /日)において、石炭火力を対象とした分離・回収プロセスからの排出物質を定量。
3	[41] Chemical Characterization of MEA Degradation in PCC pilot plants operating in Australia (Reynolds et al., 2013)	オーストラリア Loy Yang 分離・回収パイロットプラント (約 1 トン・CO ₂ /日)において、石炭火力を対象とした分離・回収プロセスからの排出物質を同定 (定量は行っていない)。
4	[42] Theoretical evaluation of the probability to form and emit harmful components from the aqueous amine solution MEA, MDEA, AMP, PZ and some of their mixtures (Fredriksen et al., 2010)	文献調査に基づき、分離・回収プロセスからの排出の可能性がある物質を指摘。

表 1-10 MEA 溶液を用いた分離・回収プロセスから排出される可能性のある化学物質

物質名称	略称 (通称)	備考			
		【文献1】	【文献2】	【文献3】	【文献4】
		測定値 [ppbv]	測定値 [μg/Nm ³]	(同定のみ)	(排出の可能性 を指摘)
Monoethanolamine	MEA	5-6	269,000- 356,000		●
Diethanolamine	DEA		500		
Ammonia		18,266	116,000- 291,000		●
Methylamine	MA	2-3	1,300		●
Ethylamine	EA	<1	120		
Dimethylamine	DMA	<1	26		●
Diethylamine	DEA	<0.3	<0.5		
trimethylamine	TMA				●
Ethylmethylamine		<1			
2-Methylaminoethanol	MAE				●
2-[(2-aminoethyl)amino]- ethanol	HEEDA			●	●
1-Piperazineethanol	PZ-EtOh				●
Formamide		13	<60		●
Acetamide		14.1	<40		
hydroxyethylformamide	HEF			●	●
Morpholine		<1			
Methane,nitro		19.8			
Ethane,nitro		0.8			
Dimethylnitramine		<0.0006			
Diethylnitramine		<0.001			
Nitrosodimethylamine	NDMA	0.0004	<0.006		
N-Nitrosomethylethylamine	NMEA	<0.0003			
Nitrosodiethylamine	NDEA	<0.0003	<0.006		
N-Nitrosodi-n-propylamine	NDPA	<0.0002			
N-Nitrosopyrrolidine	NPYR	<0.3			
Nitrosomorpholine	Nmor	<0.0004	0.32		
N-Nitrosopiperidine	NPIP	<0.0002			
N-Nitrosodi-n-butylamine	NDBA	<0.0002			
Nitrosodiethanolamine	NDELA	<0.002	<0.115		
ethanolnitramine	MEA-NO ₂	<0.002			
Pyrrole		5.2			
Pyrazine		107.1			
Pyrazinemethyl		23.2			
Pyrazinedimethyl		7.1			
Formaldehyde		43.1	100		●
Acetaldehyde		454.9	800		●
Acrolein			<0.1		
Acetone		88.2	400		
1-(2-hydroxyethyl)imidazolidinone	HEI			●	●
Aceticacid		12			
Formate			900		
Oxalate			<11		
Glycolate + Acetate			<11		
Propionate			<11		
Sulphate			<11		
Nitrate			<11		
Chloride			<11		
Fluoride			<11		
1-hydroxyethyl-2-piperazinone				●	
Oxazolidine				●	
2-oxazolidone				●	
N-(2-hydroxyethyl)acetamide				●	
N-(2-hydroxyethyl)lactamide				●	
N-(2-hydroxyethyl)succinimide				●	

1.3.2. 有害性データの収集方針

(1) 有害性項目（エンドポイント）

化審法における有害性データ収集の考え方[37][38]を参考とし、人健康影響および生態影響の各々について、以下の有害性項目を対象とした情報収集を行う。

【人健康影響に係る有害性項目】

- ・ 一般毒性
- ・ 生殖発生毒性
- ・ 変異原性
- ・ 発がん性（定量）

【生態影響に係る有害性項目】

- ・ 水生生物 3 種（藻類、甲殻類、魚類）における慢性毒性値および急性毒性値

(2) 情報源

人健康影響については「化審法における人健康影響に関する有害性データの信頼性評価等について（平成 23 年 9 月 15 日）」[37]に示された情報源を対象として、また、生態影響については「化審法における生態影響に関する有害性データの信頼性評価等について（平成 23 年 9 月 15 日）」[38]に示された情報源を対象として、データ収集を行う。

1.3.3. 有害性データの収集状況

MEA 溶液を用いた分離・回収プロセスから排出される可能性のある化学物質に係る有害性データの存在状況を表 1-11 に、有害性データの一例を表 1-12 に示す。収集した有害性データの詳細については、資料編 1-32 から資料編 1-43（人健康影響）および資料編 1-44 から資料編 1-59（生態影響）を参照。なお、収集した有害性データの信頼性の確認、有害性評価値の導出については次年度に行う。これらのデータを用いて、次年度、放散試験の結果に基づき、環境リスク評価の試行を実施する。

人健康影響及び生態影響の両方に関する情報源
人健康影響に関する情報源
生態影響に関する情報源

※ ◎：人健康影響及び生態影響に関するデータあり、 ○：人健康影響に関するデータあり、 ●：生態影響に関するデータあり、 △：データなし、 -：ヒットなし、 □：情報源の未入手等

表 1-12 MEA 溶液関連の化学物質に関する有害性データの一例

物質情報			情報源	試験・結果情報											結果										エンドポイント	備考
物質ID	CAS番号	物質名称	情報源名	結果番号	キースタディの該当否	経路	データ項目	試験動物種	投与条件				結果項目		投与量											
									日/週	時間/日	回/日	その他	項目	その他	値	単位	値(単位換算)	単位(単位換算)	備考							
008000	75-50-3	Trimethylamine	化学物質毒性試験報告	1	○	経口	反復投与毒性	ラット		7			1	NOEL			40	mg/kg/day					異常呼吸音、投与直後の流涎、胃腸管に潰瘍および炎症性変化、粘膜上皮の過形成や粘膜下織の水腫(♂♀200)/体重の増加抑制傾向、摂餌量の減少、総蛋白濃度およびアルブミン濃度の減少(♂200)			
008000	75-50-3	Trimethylamine	化学物質毒性試験報告	1	○	経口	生殖・発生毒性	ラット		7			1	NOEL			200	mg/kg/day					性周期、雌雄動物の交尾率、受胎率、分娩および哺育状態、産児数、分娩率、妊娠期間、妊娠黄体数、着床数ならびに着床率影響なし			
008000	75-50-3	Trimethylamine	化学物質毒性試験報告	1	○	経口	生殖・発生毒性	ラット		7			1	NOEL			200	mg/kg/day					生児出生率、出産生児数、哺育4日の生児数、新生児の4日の生存率、性比、生児の体重および形態影響なし			
011000	111-41-1	2-[(2-Aminoethyl)amino]ethanol	化学物質毒性試験報告	1	○	経口	反復投与毒性	ラット		7			1	NOEL			60	mg/kg/day					死亡、一般状態の変化、体重影響なし/摂餌量の一時的な減少(♂250、♂♀1000)/尿蛋白増加(♀250、♂♀1000)、尿比重上昇(♀250、♀1000)/尿量減少(♀1000)/血液ヘモグロビン量減少(♂♀1000)/血液生化学GOT上昇(♂250、♂1000)/血液生化学総コレステロール減少(♀1000)/血液生化学塩素減少(♂1000)/腎臓重量増加(♂♀1000)/皮髄境界部における近位尿管の腫大と両索性小体の沈着(♂250、♂♀1000)/胃腸界線粘膜の肥厚(♂♀250、♂♀1000)/副腎相対重量減少(♂1000)			
001000	141-43-5	Monoethanolamine	産衛許容濃度	1	○	吸入	ヒト暴露	ヒト		5	8		週間40時間程度	その他	許容濃度		3	ppm		7.5	mg/m ³	ppmの単位表示における気体容積は25℃、1気圧/ ppmからmg/m ³ への換算は3桁を計算し四捨五入	労働者に健康上の悪い影響が見られない			
003000	7664-41-7	Ammonia	産衛許容濃度	1	○	吸入	ヒト暴露	ヒト		5	8		週間40時間程度	その他	許容濃度		25	ppm		17	mg/m ³	ppmの単位表示における気体容積は25℃、1気圧/ ppmからmg/m ³ への換算は3桁を計算し四捨五入	労働者に健康上の悪い影響が見られない			
004000	74-89-5	Methylamine	産衛許容濃度	1	○	吸入	ヒト暴露	ヒト		5	8		週間40時間程度	その他	許容濃度		10	ppm		13	mg/m ³	ppmの単位表示における気体容積は25℃、1気圧/ ppmからmg/m ³ への換算は3桁を計算し四捨五入	労働者に健康上の悪い影響が見られない			
005000	75-04-7	Ethylamine	産衛許容濃度	1	○	吸入	ヒト暴露	ヒト		5	8		週間40時間程度	その他	許容濃度		10	ppm		18	mg/m ³	ppmの単位表示における気体容積は25℃、1気圧/ ppmからmg/m ³ への換算は3桁を計算し四捨五入	労働者に健康上の悪い影響が見られない			
006000	124-40-3	Dimethylamine	産衛許容濃度	1	○	吸入	ヒト暴露	ヒト		5	8		週間40時間程度	その他	許容濃度		10	ppm		18	mg/m ³	ppmの単位表示における気体容積は25℃、1気圧/ ppmからmg/m ³ への換算は3桁を計算し四捨五入	労働者に健康上の悪い影響が見られない			
007000	109-89-7	Diethylamine	産衛許容濃度	1	○	吸入	ヒト暴露	ヒト		5	8		週間40時間程度	その他	許容濃度		10	ppm		30	mg/m ³	ppmの単位表示における気体容積は25℃、1気圧/ ppmからmg/m ³ への換算は3桁を計算し四捨五入	労働者に健康上の悪い影響が見られない			
035000	50-00-0	Formaldehyde	産衛許容濃度	1	○	吸入	ヒト暴露	ヒト		5	8		週間40時間程度	その他	許容濃度		0.1	ppm		0.12	mg/m ³	ppmの単位表示における気体容積は25℃、1気圧/ ppmからmg/m ³ への換算は3桁を計算し四捨五入	労働者に健康上の悪い影響が見られない			

1.4. 排出抑制対策の検討

1.4.1. 排出抑制試験装置について

アミン系吸収液及びその劣化物、分解生成物等の環境中への排出が懸念されるプロセスについて、洗浄塔などの既存の排出抑制対策に加えて、有効な排出抑制対策に関する検討を行うための、排出抑制試験装置を設計、製作し、その効果を検証する試験の実施に向けて、三川火力発電所に設置された二酸化炭素分離回収パイロットプラント（以下、「三川 CO₂ 分離回収プラント」と記載）へ追設した。なお、今回設計、製作した試験装置は気液接触によりガス中の成分を液中に捕捉する型、最も一般的な技術を選択した。他にガスの洗浄に一般的な方法として、活性炭吸着法もあるが、活性炭の再生時に再度大気へ放出されることもあり、今回の大気への排出抑制目的には相応しくないと考えた。また、小規模ではオゾン処理や光触媒による分解処理などの方法もあるが、火力発電所の CCS 実証規模に対応する大型のものは存在しないことから、対象から外した。

この排出抑制試験装置と三川 CO₂ 分離回収プラントおよび、三川発電所との関係を、図 1-10 に示す（資料編 1-60）。

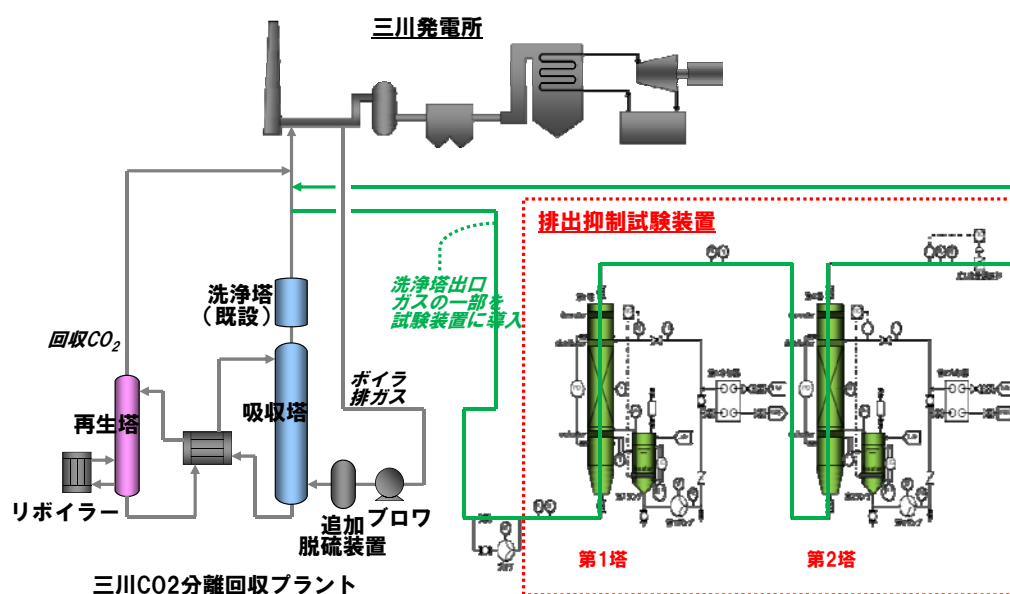


図 1-10 排出抑制試験装置の設置場所

三川 CO₂ 分離回収プラントの吸収塔の上部には洗浄塔（既設）があり、吸収塔頂部からのガスはここで洗浄されるが、洗浄塔出口からのガスの一部を、上記排出抑制試験装置に導入して、更なる高度洗浄を行う。この試験装置出口からのガスは、洗浄塔出口ガスと合流し

た後に、三川発電所の煙道に戻される。

排出抑制試験装置の概要を、図 1-11 に示す（資料編 1-61）。ガス洗浄用の塔として、円筒状の第 1 塔と第 2 塔を備えており、内部には規則充填物を設置してガスと洗浄液を対向流で接触させ、ガス中のアミン系成分等を洗浄液中に吸収させる。洗浄液としては、第 1 塔では水を、第 2 塔では硫酸等の酸性溶液を想定しており、洗浄塔出口ガスは、この順で両塔を通過する。第 1 塔では洗浄塔出口からのガスに含まれるアミン系成分を更に低減することを目的とし、第 2 塔ではこれらの更なる低減、特に劣化アミンの除去を目的としている。

各塔において、規則充填物としては、大型の実プラントにも適用可能な種類を選定しているが、充填物供給メーカーからのヒアリングに基づき約 250mm の直径を確保することにより、スケールアップ時の設計にも適用可能な仕様としている（直径が小さすぎると、製作出来ない、また、塔内壁面の存在が性能に及ぼす影響が無視出来なくなってくる）。

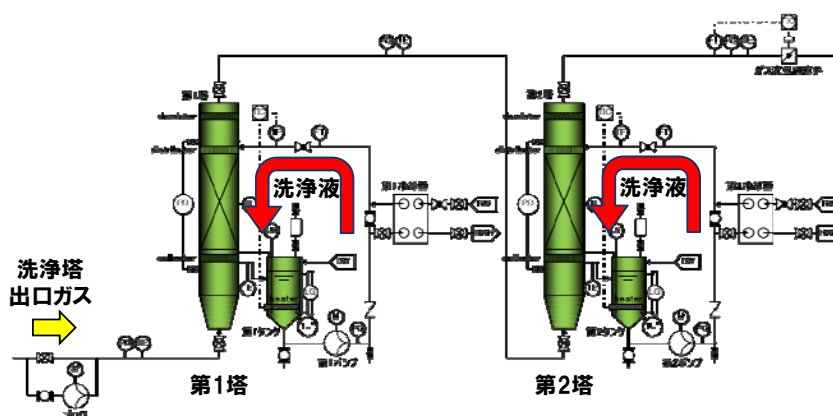


図 1-11 排出抑制試験装置概要

各部分を流通するガスの流速については、既設の洗浄塔と、本試験装置の第 1 塔と第 2 塔で同一としている。実プラントにおいては、これら 3 つの部分が同一の断面形状を有するガス洗浄システムとしての設置を想定しており、その点でもスケールアップ時に適用可能な仕様としている。また、本試験装置においては、洗浄液温度、洗浄液／ガス流量比を、試験パラメーターとして変化させることが可能である。

なお、資料編 1-62 には、製作し、設置した排出抑制試験装置の外観写真を掲載する。保温施工していない状態での、各塔や機器類の設置状況が示されている。また、資料編 1-63 には、排出抑制試験装置の系統図を掲載する。

1.4.2. 排出抑制試験装置からのガスサンプリング

排出抑制試験装置および既設洗浄塔からのガスサンプリング箇所と計測方法を、図 1-12 に示す（資料編 1-64）。洗浄塔出口（①）ではバッチ計測にて、試験装置の第1塔入口（②）ならびに第1塔および第2塔出口（③④）ではオンライン計測およびバッチ計測により、アミン類等の量を測定する仕様とした。

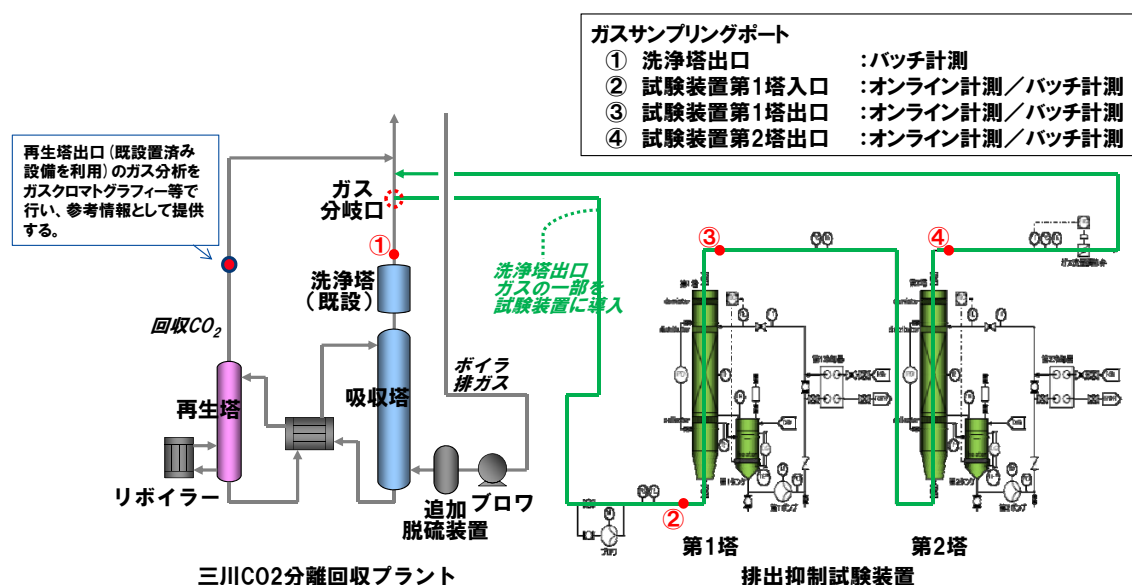


図 1-12 ガスサンプリング箇所と計測方法

ここで、二酸化炭素分離・回収プロセスの環境負荷評価を適切に行うためには、先ずガスサンプリングを適切に行い、そして採取したガスの組成を変えずに計測器等へ導くことが、最初に必要なかつ重要なステップとなる。その際の留意点を図 1-13 に示す（資料編 1-65）。このうち、ガスサンプリングラインにおけるガスの等速吸引と導入配管の加温については、1.2 節に記載しているが、本節においては試験装置そのものに関する留意点（3.）を記載する。

1. ガスの等速吸引

サンプリング対象ガスと同じ性状（気体成分とミスト成分の比率）のガスを吸引するため。

2. ガス導入配管の加温

吸引したガス中のミスト成分の、配管内面への付着を抑制するため。

3. サンプリングポート上流/下流のガスダクト直管長の確保

上記等速吸引の前提として、対象とするガス流れが整流されている必要があるため。

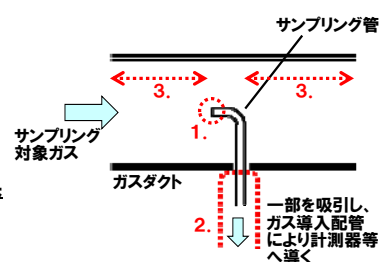


図 1-13 ガスサンプリングにおける留意点

一般に、ダクト中の汚染物質のサンプリング箇所、あるいはガス流量センサー設置箇所においては、その場所の上流側と下流側に、ガス流れの充分な整流のための直管長を確保することが必要とされている。

例えば、資料編 1-66 に記載の、ノルウェーCO₂ 回収 Mongstad プロジェクトに関わる CSIRO 報告書[43]には、煙道・ダクト中のガス流速や汚染物質濃度の計測点の上流/下流に必要な直管長について、各国ならびに ISO の基準が記載されており、計測点の上流にはガスダクト径の 5～8 倍以上の長さが必要であり、下流には 2～3 倍以上の長さが必要であるとされている。

また、資料編 1-67 に記載の、同プロジェクトに関わる SINTEF 報告書[44]には、流量センサーの上流にはガスダクト径の 8～12 倍以上の長さが必要であり、下流には 4 倍以上の長さが必要であるとされている。なお、上流側にダクト曲がり部が連続して設置されている場合にはそれ以上の長さが必要であるが、本業務のガスサンプリング箇所付近においてはそのような部位は存在しない。

これらの文献調査を踏まえ、図 1-14 に記載の通り、サンプリングポートの上流にはガスダクト径の 12 倍以上、下流にはガスダクト径の 4 倍以上の長さの、障害物のない直管部を設けることとした。なお、既設洗浄塔から排出抑制試験装置へのガス分岐口についても、同様の配慮を行った。(資料編 1-68)



図 1-14 サンプリングポート上流/下流の直管長

1.5. 二酸化炭素分離・回収実証試験に向けた予備設計

平成 28 年度以降に実証試験を実施する際に、二酸化炭素の分離回収を行うことが可能な石炭火力発電所である三川火力発電所において、二酸化炭素分離・回収設備（回収能力 1,000t-CO₂/day 程度以上を想定）の付設に向けて発電所及び設置候補地の現状を調査し、二酸化炭素分離・回収設備の基本計画を策定した（資料編 1-69 から資料編 1-74 を参照）。

1.5.1. 二酸化炭素分離・回収設備概要

二酸化炭素分離・回収設備 二酸化炭素分離・回収設備は三川発電所北側隣接地に設置する方向で検討を実施した。（1.5.3 (4)項）

三川発電所設備に付設する二酸化炭素分離・回収設備の構成を図 1-15 に示すが、ボイラ排ガスは、発電所既設脱硫塔出口から導入し、CO₂ 除去後の排ガスは、脱流塔出口・GGH 入口に戻す計画である。回収された CO₂ は CO₂ 輸送設備へ供給される。また、CO₂ 回収の加熱源は、既設タービン抽気蒸気を用いるものとし、加熱後の復水を既設復水ラインに戻す計画とする。二酸化炭素分離・回収設備に供給する電力・用水などのユーティリティは、可能なものは既設発電設備から供給を受けるものとして計画する。

1.5.2. 二酸化炭素分離・回収設備設計に関わる調査

二酸化炭素分離・回収設備の基本計画策定に先立ち、候補地ならびに三川発電所の現地調査と設計用データ収集を実施した。また、三川発電所に二酸化炭素分離・回収設備を付設することによる発電所への影響を調査した。

(1) 候補地調査

二酸化炭素分離・回収設備の建設候補地の現場調査を実施した。候補地は現在空地であり、発電所周辺の敷地では最も適した場所である。調査結果を表 1-13 に示す。

(2) 既設設備調査

CO₂ 回収対象であるボイラ排ガス、CO₂ 回収のためのリボイラ加熱用蒸気は既設から供給される。また、利用可能なユーティリティは、既設からの供給を検討する。これら既設との取合点周辺を中心に、既設設備の調査を実施した。加えて、二酸化炭素分離・回収設備付設による既設設備の改造などの影響を確認した。調査結果を表 1-14 に示す。

(3) 配管・ダクトルート調査

二酸化炭素分離・回収設備と既設を連絡する配管・ダクトのルート調査を実施した。連絡配管は発電所エリアを横断する必要がある、既設設備への影響を検討した。調査結果を 1.5.3(4)項に示す。

(4) 二酸化炭素分離・回収設備設計データ収集

環境条件や排ガスなどの既設発電設備データなど、二酸化炭素分離・回収設備設計に必要なデータを収集し、二酸化炭素分離・回収設備基本計画に反映した。(1.5.3 項)

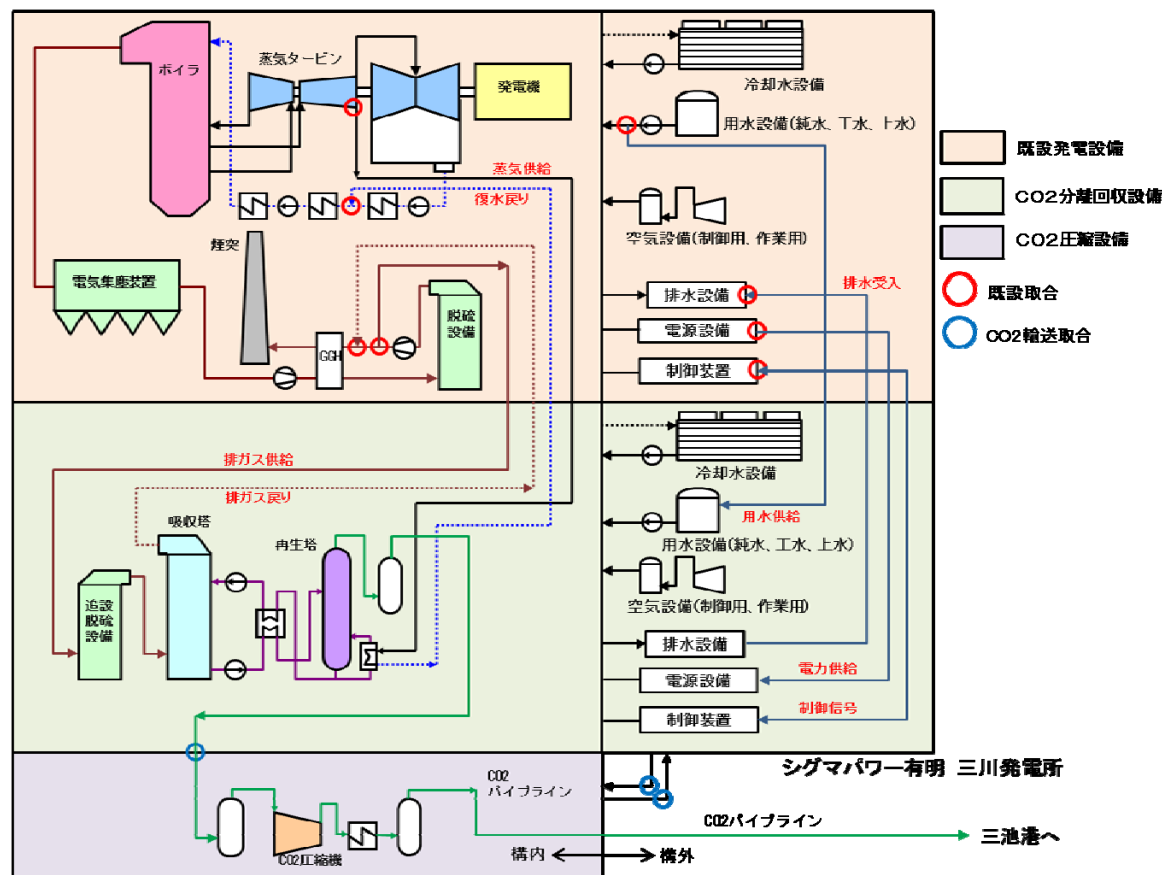


図 1-15 二酸化炭素分離回収設備プラント構成案

表 1-13 候補地調査結果

候補地の状況	今後の対応
敷地内全体に草木が生い茂っており、地表面の確認はできない状況である。	建設前には詳細調査が必要
敷地内に電柱・電線が設置されている。	建設には移設が必要であり、移設手続きの方法を調査しておく必要がある。
西側境界付近には用水路がある。	プラント配置、アクセスに考慮必要である。
北側発電所境界に雨水側溝がある。	プラント配置、アクセスに考慮必要である。
北側・西側は道路に面しており、交通量は少ないが、かなりの頻度で車が通行している。一方、南側は三川発電所、東側はパイロットプラントに面しており、こちらからプラント候補地へのアクセスが可能。	北側・西側にはプラントで入口を設けず、既設側（南側、東側）からプラントへアクセスすることを検討する。

表 1-14 既設設備調査結果

	検討事項	状況	今後の対応
ボイラ付帯設備	CO2 分離回収設備への排ガス供給と CO2 除去後排ガスの排出	取合の既設脱硫塔周辺、特に出口側は既設の設備、ダクトが配置され、込み入っている。	脱硫塔入口で取り合うなど、既設への影響を極力少なくする検討が必要。
蒸気タービン廻り	リボイラ加熱用蒸気の供給 リボイラ加熱後復水回収	既設蒸気タービン建屋内配管は込み入っている状況。	復水は建屋外で取り合うことを検討。抽気管はタービンを含めて更なる検討を要する。
純水設備	CO2 分離回収設備への純水供給	通常運転時は供給可能と見られる。また、構内母管で取り合うことが可能。	純水使用量の精査と CO2 輸送設備を含めた検討が必要。
工水設備	CO2 分離回収設備への工水供給	水道事業者の供給能力を確認中。	工水使用量の精査と CO2 輸送設備を含めた検討が必要。
排水設備	CO2 分離回収設備の排水受入	排水排出協定があるため、これを超える場合には自治体に相談が必要。	排水量の精査と CO2 輸送設備を含めた検討が必要。
電源設備	CO2 分離回収設備への電源供給	既設電源設備の取合箇所を確認	電力使用量の精査と CO2 輸送設備を含めた検討が必要。
計装制御設備	CO2 分離回収設備の既設中央操作室における運転操作	既設中央操作室には OPS2 台と自立盤 1 面を設置するためのスペースが確保可能	既設発電設備との協調運転の検討

1.5.3. 二酸化炭素分離・回収設備基本計画

計画に先立ち実施した調査に基づき、二酸化炭素分離・回収設備の基本計画を策定した。
下記に二酸化炭素分離・回収設備の設計基本条件を示す。

(1) 設備設計基本条件

●処理排ガス条件

・組成	
CO ₂	11.3 vol%(wet)
O ₂	5.3 vol%(wet)
N ₂	71.9 vol%(wet)
H ₂ O	11.5 vol%(wet)
SO _x	43 vol-ppm(dry)
NO _x	100 vol-ppm(dry)
ばいじん	6 mg/Nm ³ 未満(dry)
・圧力	102 kPaA
・温度	49 °C
・流量	201,500 Nm ³ /h
●CO ₂ 回収量	970t/D 回収率 90%
	1000t/D 回収率 93%
●再生塔加熱用蒸気	
・供給圧力	0.35MPaG
・供給温度	180°C
・必要流量	49 t/h

(2) 二酸化炭素分離・回収技術

採用する二酸化炭素分離・回収技術は、三川 CO₂ 回収プラント試験で実証された技術を用いる。

- ・二酸化炭素回収方式：燃焼後回収、吸収液を用いた化学吸収法
- ・吸収液：東芝吸収液 T S - 1

(3) 二酸化炭素分離・回収プロセス

二酸化炭素分離・回収プロセスと主なプロセス量を図 1-16 に示す。

(4) 二酸化炭素分離・回収設備機器配置

二酸化炭素分離・回収設備機器配置案と発電所既設設備との連絡配管ルート案を図 1-17 に示す。

(5) 二酸化炭素分離・回収設備機器仕様

1.5.3 (1)項に示す設備設計基本条件を満足する塔類、ブロワ、ポンプ、熱交換器などの機器仕様を決定した。

(6) 発電設備改造

二酸化炭素分離回収設備付設に伴う既設発電設備改造項目を下記に示す。

- ・ボイラ排煙設備：排ガスダクト改造、排ガス排出温度確認

- ・ 蒸気タービン：抽気蒸気供給、復水回収改造
- ・ 電源設備：二酸化炭素分離・回収設備向け電力供給改造
- ・ 制御設備：発電設備との協調運転制御
- ・ 用水設備：二酸化炭素分離・回収設備向け供給改造

(7) 付帯設備

二酸化炭素分離・回収設備に必要な主な付帯設備を下記に示す。

- ・ 冷却水供給設備（冷却塔含む）
- ・ 補給水・工水供給設備
- ・ 圧縮空気供給設備
- ・ 排水設備
- ・ 電源設備
- ・ 制御設備

(8) 土木・建築関連

既設地質データに基づき、土木・建築計画を実施することとした。

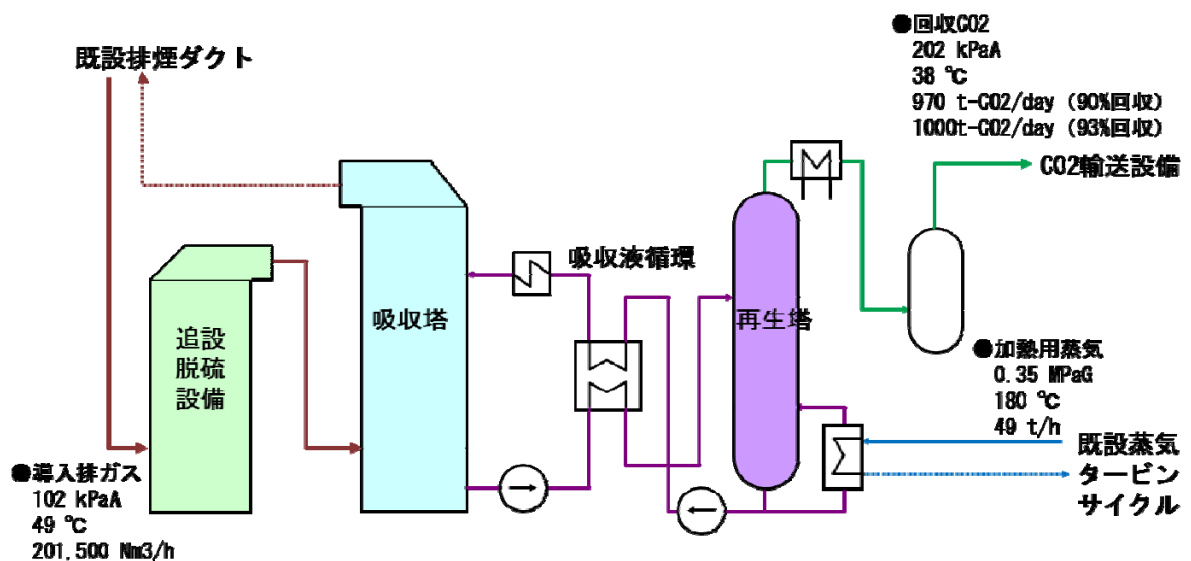


図 1-16 二酸化炭素分離・回収プロセス

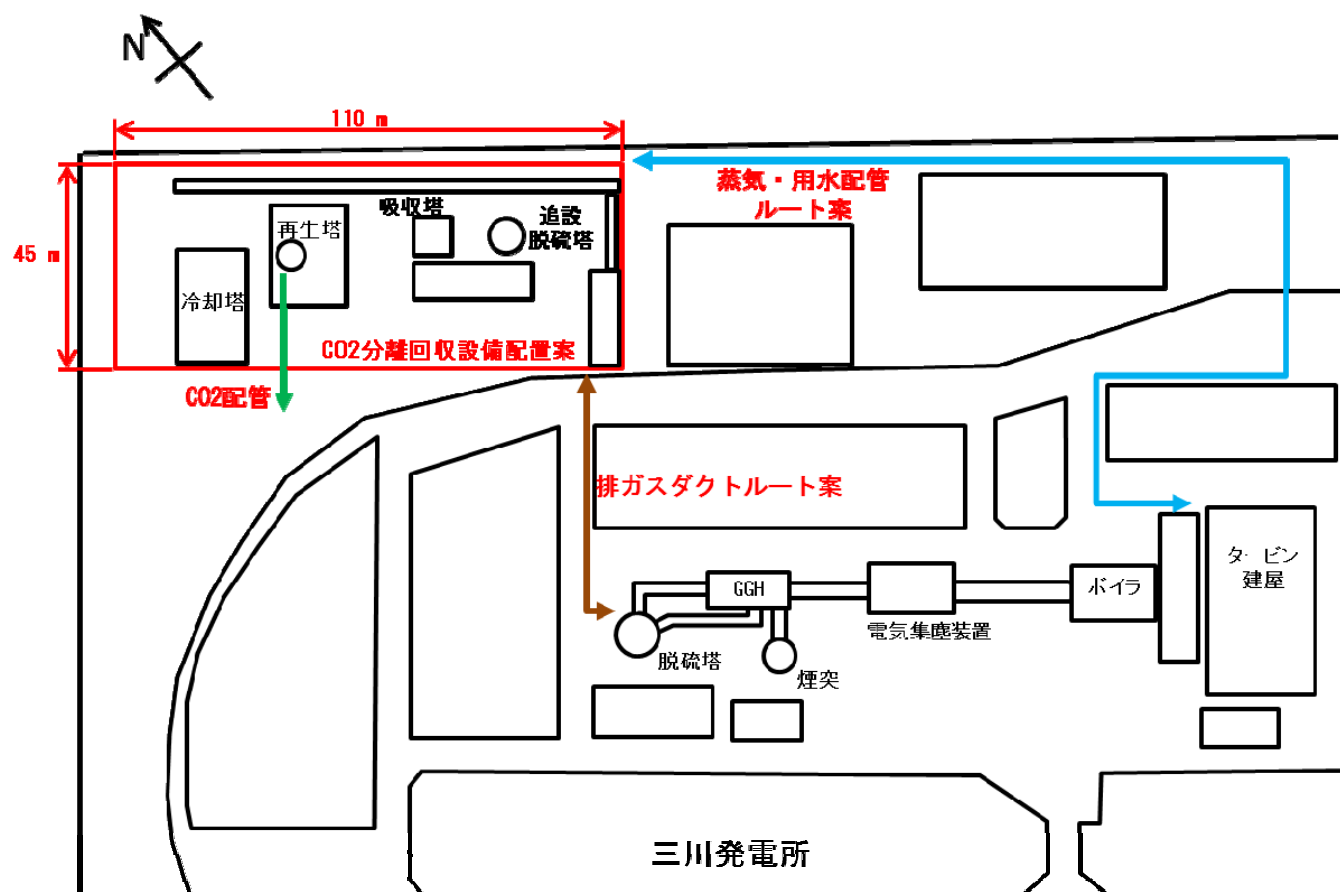


図 1-17 二酸化炭素分離・回収設備配置案

1.5.4. 今後の検討事項

(1)二酸化炭素分離・回収設備

基本計画に基づく設備の詳細検討を実施する。また、可能な限りアミン系吸収液の放散試験結果、排出抑制対策の検討結果を設備計画へ反映する。

(2)既設設備

a. ボイラ付帯設備

- ・ 前述のダクト取合に伴う既設設備の改造検討を行う。
- ・ 二酸化炭素分離・回収設備付設後も既設煙突排ガス排出温度を維持するために、CO₂ 除去排ガスに対する GGH 加熱性能を検討する必要がある。

b. 蒸気タービンおよび付帯設備

- ・ 主蒸気流量の 40%以上を CO₂ 分離回収設備向けに抽気することから、前述の抽気管・復水回収管追設のみならず、抽気後のヒートバランスを検討し、蒸気タービン本体ならびに付帯設備への影響を検討する必要がある。

c. ユーティリティ設備

- ・ 純水設備

使用量を精査し、既設設備から供給可能か検討する。また、供給可能な場合、配管取合位置を検討する。

- ・ 工水設備

使用量を精査し、水道事業者から供給が可能か検討する必要がある。

- ・ 排水設備

排水排出量を精査する。排水排出量は福岡県・熊本県、大牟田市・荒尾市と締結している環境協定で制限されており、排出量が変更になる場合は、これら両県両市との合意が必要となる。

(3)CO2 輸送地上設備との協調

CO2 輸送地上設備計画を協調して付帯設備を含めた計画を行う。特に、ユーティリティ設備は分離回収設備との共用を検討する必要がある。

1.6. 参考文献

- [1] Amines Used in CO₂ Capture - Health and Environmental Impacts (The Bellona Foundation, 2009)
- [2] Environmental Impact of Amine-based CO₂ Post Combustion Capture (PCC) Process, Activity 3: Process Modelling for Amine-based Post-Combustion Capture Plant, Deliverable 3.2 Progress Report (CSIRO, June 2012)
- [3] Emissions of Substances other than CO₂ from Power Plants with CCS (TNO, 2012)
- [4] Eirik F. da Silva. et al. Emission studies from a CO₂ capture pilot plant. Energy Procedia. 2013, vol. 37, p. 778-783.
- [5] Jacob N. K. et al. Novel concept for emission control in post combustion capture. Energy Procedia. 2013, vol. 37, p. 1804-1813.
- [6] H. Kolderup. et al. Emission Reducing Technologies H&ETQP Amine6. SINTEF REPORT. 2011, 96p., ISBN9788214050240.
- [7] Georgios F. et al. Effect of MEA's degradation products on corrosion at CO₂ capture plants. Energy Procedia. 2014, vol. 63, 1869-1875.
- [8] Anne K. M. et al. Emission results of amine plant operations from MEA testing at the CO₂ Technology Centre Mongstad. . Energy Procedia. 2014, vol. 63, p. 6023-6038
- [9] Oddvar G. et al. Results from testing of Aker Solutions advanced amine solvents at CO₂ Technology Centre Mongstad. Energy Procedia. 2014, vol. 63, p. 6267-6280
- [10] Peter M. et al. Demonstration Emission Reduction -Results from the Post-combustion Capture Pilot Plant at Nederaussem. Energy Procedia. 2014, vol. 63, p. 902-910
- [11] Peter M., 2nd Post Combustion Capture Conference, "Emission reduction by an order of magnitude-Results from the post-combustion capture pilot plant at Nederaussem",
- [12] DONG energy, 2nd Post Combustion Capture Conference, "Presentation at the IEAGHG",
- [13] Jan M., 2nd Post Combustion Capture Conference, "On- and off-line ethanolamine and ammonia emission monitoring",
- [14] Jan Mertens. et al. Predicting amine mist formation based on aerosol numbers and size measurements in flue gas. Energy Procedia. 2014, vol. 63, p. 893-901
- [15] Merched A. Assessing Atmospheric Emissions from an Amine-based CO₂ Post-combustion Capture Processes and their Impacts on the Environment – A Case

- Study vol.1. Global CCS Institute. 2013
- [16] Takuya H. et al. Project Update of 500 TPD Demonstration Plant for Coal-fired Power Plant. *Energy Procedia*. 2013, vol. 37, p. 6248-6255.
 - [17] Tetsuya T., Power Plant Pollutant Control “MEGA” Symposium. Project Update of 500 TPD Demonstration Plant for Coal-fired Power Plant. 2014. Baltimore
 - [18] Patent JPA_2013130444
 - [19] Khakharia P. M., 2nd Post Combustion Capture Conference, “Effect of number concentration of soot and H₂SO₄ on aerosol based emissions from a post combustion capture plant”,
 - [20] Emission Measurement TNO&ENEL OCTAVIUS 7th November 2012
 - [21] Purvil K. et al. Predicting Aerosol Based Emissions in a Post Combustion CO₂ Capture Process Using an Aspen Plus Model. *Energy Procedia*. 2014, vol. 63, p. 911-925.
 - [22] Ferran de M. M., 2nd Post Combustion Capture Conference, “Emission reduction at pilot scale: Acid wash demonstration”,
 - [23] Recommendations regarding methods to be used for the characterisation of emissions from CO₂ Postcombustion capture processes, Octavius Emissions Workshop 13th February
 - [24] Bernd S., 2nd Post Combustion Capture Conference, “The impact of NO₂ on post-combustion capture: What concentration should we expect in front of the absorber and what is the fate of NO₂ in the process?”,
 - [25] Amine Aerosol at the Bench and Pilot Scale, OCTAVIUS Workshop on Emissions from Post-combustion Capture Process, 13 February, 2014
 - [26] Steven M. et al. Quantification of gas and aerosol-phase piperazine emissions by FTIR under variable bench-scale absorbent conditions. *Energy Procedia*. 2014, vol. 63, p. 871-883.
 - [27] Steven M., 2nd Post Combustion Capture Conference, “Aerosol Mitigation in Amine-Based CO₂ Capture”,
 - [28] Merched A., Global CCS Institute, “Assessing Atmospheric Emissions from an Amine-based CO₂ Post-combustion Capture Processes and their Impacts on the Environment – A Case Study”,
 - [29] Jan M., 2nd Post Combustion Capture Conference, “On- and off-line ethanolamine and ammonia emission monitoring”,

- [30] Koshito F. et al. Experimental study of CO₂ impact on aerosol formation in post-combustion amine scrubbing process. *Energy Procedia*. 2014, vol. 63, p. 863-870
- [31] Nguyen T. et al. Amine volatility in CO₂ capture. *Int. J. Greenhouse Gas Control*. 2010, vol. 4, p. 707-715.
- [32] TNO, “Maasvlakte pilot plant measurements and modelling”
- [33] Koshito F. et al. Evaluation of amine emissions from the post-combustion CO₂ capture pilot plant. *Energy Procedia*. 2013, vol. 37, p. 727-734.
- [34] Verevkin, S. et al. Thermochemistry of Amines: Strain in Six-Membered Rings from Experimental Standard Molar Enthalpies of Formation of Morpholines and Piperazines. *J. Chem. Thermodyn* . 1998, vol. 30, p. 1069-1079.
- [35] Kim I. et al. Determination of Vapor-Liquid Equilibria for Pure Water, Monoethanolamine, N-Methyldiethanolamine, 3-(Methylamino)-propylamine, and Their Binary and Ternary Solutions. *J. Chem. Eng. Data*. 2008, vol. 53, p. 2521-2531
- [36] Auttasit C. et al. Off-gas emission in CO₂ capture process using aqueous monoethanolamine solution. *Energy Procedia*. 2011, vol. 4, p. 504-511
- [37] 化審法における人健康影響に関する有害性データの信頼性評価等について（平成 23 年 9 月 15 日） .
- [38] 化審法における生態影響に関する有害性データの信頼性評価等について（平成 23 年 9 月 15 日）
- [39] Emission results of amine plant operations from MEA testing at the CO₂ Technology Centre Mongstad (Morken et al., 2014)
- [40] Assessing Atmospheric Emissions from Amine-based CO₂ Post-combustion Capture Processes and their Impacts on the Environment - A Case Study (Azzi et al., 2014)
- [41] Chemical Characterization of MEA Degradation in PCC pilot plants operating in Australia (Reynolds et al., 2013)
- [42] Theoretical evaluation of the probability to form and emit harmful components from the aqueous amine solution MEA, MDEA, AMP, PZ and some of their mixtures (Fredriksen et al., 2010)
- [43] Project A – Establishing sampling and analytical procedures for potentially, harmful components from postcombustion amine based CO₂ capture, Task 1: Design of Sampling Points for Treated Flue Gas,

http://www.gassnova.no/no/Documents/Designofemissionsamplingpoints_CSIRO.pdf

[44] H&E TQP IDt: Establish sampling and analytical procedures for potentially harmful components post combustion amine based CO₂ capture, Subtask I: Design of sampling points in treated flue gas,

http://www.gassnova.no/no/Documents/Designofemissionsamplingpoints_SINTEF.pdf