

MCFCを用いた火力発電所排ガスからの CO₂回収システムの開発

豊田 充生・大楽 正則

中国電力株式会社 エネルギア総合研究所
〒739-0046 広島県東広島市鏡山三丁目9番1号

Development of CO₂ Capture System with MCFC from Thermal Power Station Flue Gas

Mitsuo TOYOTA and Masanori DAIRAKU

The Chugoku Electric Power Company, Incorporated

3-9-1, Kagamiyama, Higashi-hiroshimashi, Hiroshima, 739-0046, Japan

MCFCs are characterized by a high CO₂ concentration in anode outlet gas after the cell electrochemical reaction, by taking advantage of this high concentration, CO₂ can be captured efficiently. To reduce CO₂ emission from thermal power stations, we have been developing CO₂ capture system using MCFC since 2004. The problem of this system is the corrosion at the cathode current collector caused by sulfur oxides (SO_x) included in coal-fired flue gas. In 2005, we carried out the test operation of 10kW-class MCFC with supplying coal-fired flue gas to the cathode inlet, and we have verified to be able to continue the operation with desulfuring SO_x to less than 1ppm by wet limestone-gypsum process. Reflecting the results of 10kW-class test, in 2007, we carried out the test operation of 50kW-class MCFC and CO₂ capture facility, using PSA (pressure swing adsorption) process, with supplying coal-fired flue gas to the cathode inlet and capturing CO₂ from anode outlet gas. This report is the introduction of the results of these test operations.

Key words: MCFC, CO₂ capture, CO₂ emission, Thermal power station, Coal-fired flue gas

1. はじめに

地球温暖化の主な要因とされる温室効果ガスの中でもCO₂の影響は最も大きいとされており、火力発電所からの排出量削減は、非常に重要な課題となっている。

MCFCはアノード（燃料極）に水素（H₂）、カソード（空気極）にCO₂と酸素（O₂）を供給することにより発電する。カソードに供給されたCO₂はO₂と反応して炭酸イオン（CO₃²⁻）となり、電解質中をアノードへと移動する。アノードではH₂が電子を放出し、CO₃²⁻と反応してCO₂とH₂Oを生成するため、アノード出口ガスからH₂Oを取り除くと、高濃度のCO₂が得られる。図1にMCFCの発電の仕組みを示す。

この発電原理により、カソードに火力発電所排ガスを導入すると、発電と同時にアノード出口ガス中にCO₂が濃縮され、CO₂を分離・回収するときに必要な圧縮動力等を低減できるため、効率的な回収が可能となる。

石炭火力排ガスからCO₂を回収する場合、排ガス中に含まれる硫黄酸化物（SO_x）等の微量成分がMCFCの性能および寿命に悪影響を及ぼすことが懸念される。このため、H17年度、石炭火力発電所の実排ガスを10kW級MCFCに供給しての運転試験を実施し、排ガス前処理の効果および排ガス供給がMCFCに及ぼす影響を検証した。

その成果を反映してH19年度は、50kW級MCFCにCO₂回収装置を組合わせたシステムに石炭火力排ガスを供給し、CO₂を分離・回収しながらの運転試験を実施すること

により、システムの信頼性および性能を検証し、本システムの総合評価を実施した。

以下、これらの開発成果を紹介する。

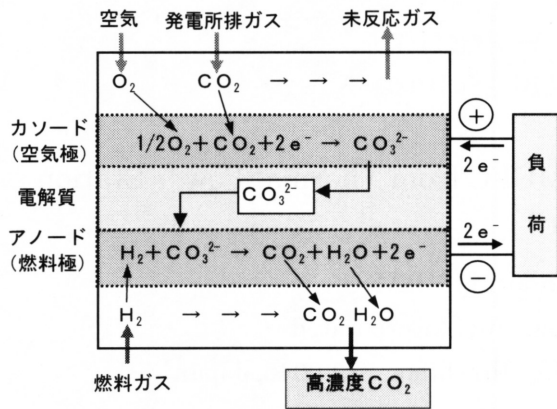


図1. MCFCの発電の仕組み

2. システムの概要

本システムの主な構成要素は、排ガス前処理装置、MCFCおよびCO₂回収装置である。システム構成の概要を図2に示す。

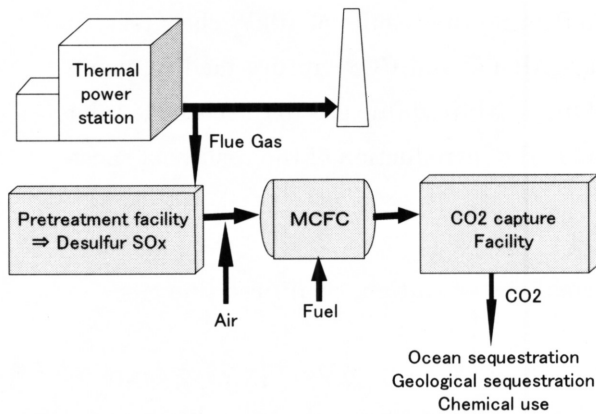


図2. システム構成の概要

石炭火力排ガスからCO₂を回収する場合、脱硫等の排ガス前処理をした後、空気と混合してMCFCのカソードに供給する。LNG火力排ガスからCO₂を回収する場合は、排ガス中にSO_x等が含まれないため、排ガス前処理装置は不要となる。

MCFCの発電反応により、火力排ガス中に含まれるCO₂はアノードへ送られ濃縮されるため、アノード出口ガスをCO₂回収装置に導入し、他のガス成分から分離・回収する。CO₂回収装置では、CO₂が濃縮されて分圧が高いため、回

収に必要な動力を低減でき、効率的な回収が可能となる。回収されたCO₂はその後、海洋隔離、地中貯留、または、化学原料としての利用が想定される。

3. 石炭火力排ガスのMCFCへの影響評価 (10kW級小型試験装置運転試験結果)

3. 1 試験目的

各種火力発電所の中でも最もCO₂排出源単位が高い石炭火力発電所の排ガスからCO₂を回収する場合の課題は、排ガス中に含まれる硫黄酸化物(SO_x)がMCFCのカソード部材の腐食を引き起こし、性能および寿命に悪影響を及ぼすことである。

これまでの電力中央研究所殿等での試験結果から、SO₂の許容濃度は1ppm程度と想定される[1]。そのため、前処理装置を設置し、発電所本体の脱硫装置によって環境基準値以下となるまで脱硫された排ガスを、再度脱硫した。前処理装置出口のSO₂濃度の目標値は1ppm以下とし、その脱硫性能を検証した。

また、排ガス導入によるMCFCへの影響を検証するとともに、カソード集電板として最適材料を選定するため、電解質である熔融炭酸塩との接触抵抗が小さく、通常用いられる材料であるSUS316Lと、より耐腐食性に優れるSUS310Sを使用し両者を比較することとした。

3. 2 試験設備

中国電力三隅発電所(石炭火力、島根県浜田市)構内に、図3に示す試験設備を設置した。三隅発電所の排ガス条件を表1に、試験装置の系統を図4に示す。

排ガス前処理装置は、使用実績が豊富な湿式-石灰石石膏法を採用し、通常の発電所等に設置される装置と比較して、スプレー段数を増やす等反応性を向上させた仕様とした。

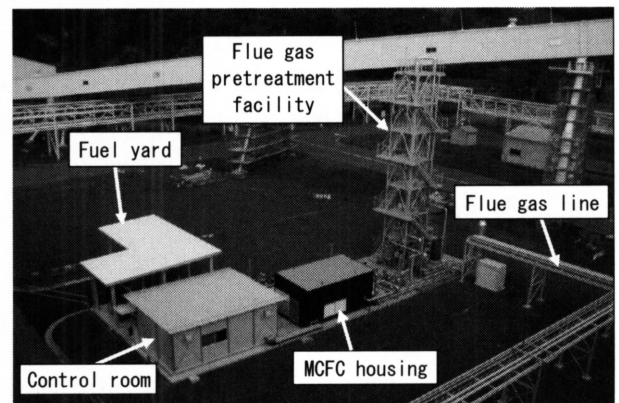


図3. 10kW級試験設備 (中国電力三隅発電所構内)

MCFCは10セルから構成する10kW級スタックのカソード集電板材料として、上部5セルにSUS316Lを、下部5セルにSUS310Sを使用した。

表1. 三隅発電所排ガス条件

成分	濃度
N ₂	80.0%
CO ₂	14.5%
O ₂	5.5%
SO ₂	20 ~ 70 ppm
NO _x	40 ~ 50 ppm

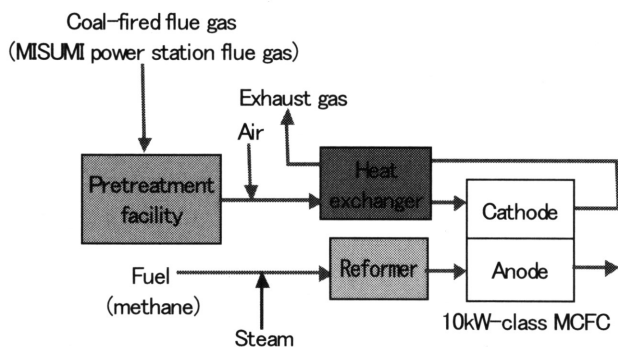


図4. 10kW級試験装置系統図

3. 3 運転試験結果

約2,000時間の運転を実施し、排ガス前処理装置出口のSO₂濃度を測定した結果、三隅発電所排ガス中に含まれる20~70ppmのSO₂を、全運転期間を通じて目標性能である1ppm以下にまで低減できた。SO₂濃度の経時変化を図5に示す。

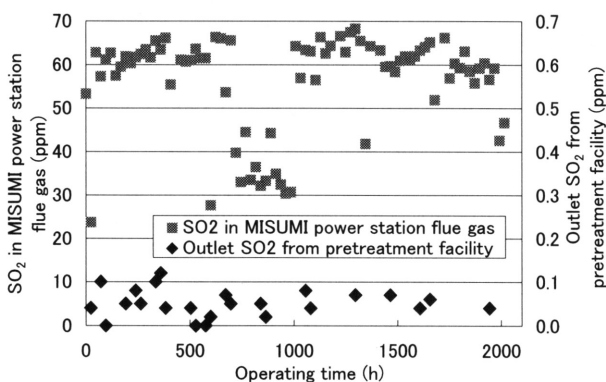


図5. SO₂濃度の経時変化

排ガス前処理装置出口のNO_x濃度は、電池性能の低下がほとんど発生しないことが確認できている50ppm程度であるため、脱硝等の対策は不要であると考えられる[1]。フッ素および塩素については、電解質と反応して炭酸塩

のロスを生じさせることが懸念されるが、いずれも検出下限の0.2mg/Nm³以下と極めて微量であるため、大きな影響を及ぼさないと考えられる[1]。

MCFCは、腐食による発電停止等、大きなトラブルが発生することなく、約2,000時間の発電運転を継続した。運転期間中、セル電圧の経時変化を計測したところ、排ガス導入による顕著な電圧低下は認められなかった。また、カソード集電板に異なる材料を使用した上部5セルと下部5セルのセル電圧値およびその経時変化に顕著な差は認められなかった。セル電圧の経時変化を図6に示す。

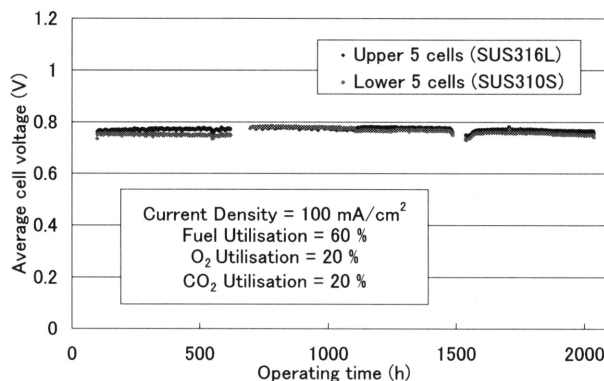


図6. セル電圧の経時変化

3. 4 解体分析結果

運転終了後MCFCスタックを解体し、腐食等の影響を解析した。各セルの外観を観察したところ、大きな腐食の痕跡等は認められなかった。さらに、カソード集電板の最大侵食深さを測定した結果、SUS316Lは13μm、SUS310Sは11μmであり、両材料の腐食量は同等であった。この結果は、発電所排ガスを導入しない通常の運転で発生する腐食量と同程度であり、顕著な電圧低下が発生しないという運転試験結果を裏付けている。

4. システム総合評価

(50kW級システム運転試験結果)

4. 1 試験目的

50kW級MCFCにCO₂回収装置を組合わせたシステムに石炭火力排ガスを導入し、CO₂を分離・回収しながらの運転試験を実施することにより、システムの信頼性ととも、運転条件とCO₂回収性能との相関を検証する。開発目標値として、電圧低下率を0.4%/1,000時間以下、CO₂回収率を70%以上とした。

4. 2 試験設備

三隅発電所構内に図7に示す試験設備を設置した。

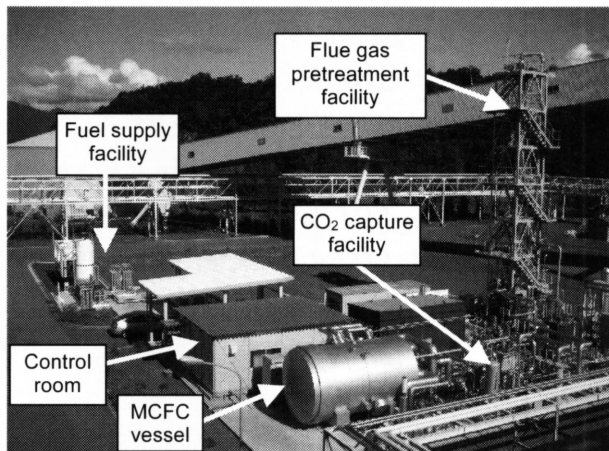


図7. 50kW級システム (中国電力三隅発電所構内)

MCFCスタックは50セルで構成し、セルの有効反応面積は1.0305m²、運転圧力は0.08MPaであり、圧力容器内に格納している。

CO₂回収装置は吸着剤にCO₂を選択的に吸着させて他の成分から分離した後、減圧してCO₂を排出する方式であるPSA法を採用した。吸着塔数は3塔であり、定格のCO₂回収量は30kg/時間である。CO₂回収装置の外観を図8に示す。

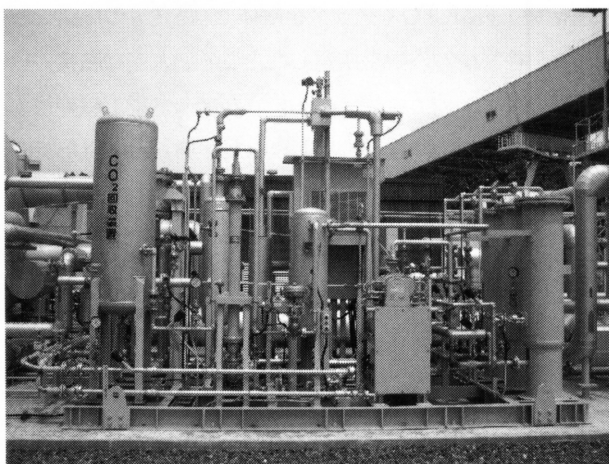


図8. CO₂回収装置外観

排ガス前処理装置については、H17年度に実施した10kW級小型試験装置運転試験の際に使用した装置を再度使用した。

システムフローを図9に示す。発電反応に利用されたCO₂は、アノード出口からCO₂回収装置に導入して回収し、回収後の未反応可燃成分は、触媒燃焼器に戻してカソード

出口ガスと混合燃焼させることにより、改質熱源として利用する。

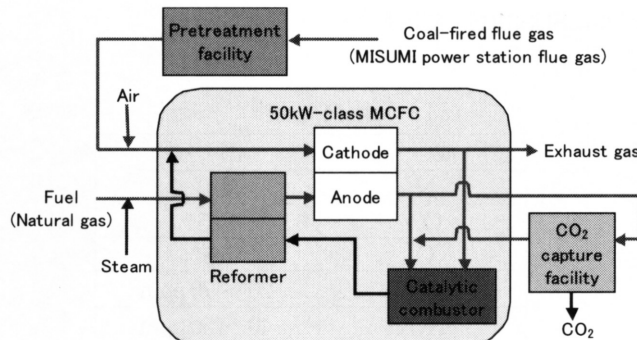


図9. 50kW級システムフロー

システムの運転条件は、負荷電流、アノード抽気量（アノード出口からCO₂回収装置に導入するガス量）および発電所排ガス供給量を主なパラメータとして設定し、燃料供給量は、触媒燃焼器出口温度を一定に保つよう自動制御とした。

4. 3 試験結果

a. 全体概要

MCFCは2,000時間以上の発電を継続し、CO₂回収装置はMCFCの発電開始約500時間後からの運転を開始し、以降発電終了まで回収運転を継続した。試験結果の概要を表2に示す。MCFCの最高出力は直流51.0kWであり、設計値を満たす出力が得られた。

表2. 試験結果概要

総発電時間	2,161時間
最大出力	51.0kW (直流)
最大負荷電流密度	132mA/cm ²
発電効率 (最大出力時)	42.5% (直流, LHV)
累積発電電力量	68.7MWh (直流)
累積CO ₂ 回収量	27.1t

b. 電圧低下率

運転期間中、様々な条件でCO₂回収率を測定するため運転条件を適宜変更した。このため、全体のセル電圧経時データから、同一の条件で運転したデータを抽出して電圧低下率を算定した。抽出したデータを図10に示す。

図10から算出した電圧低下率は約0.26%/1,000時間であり、通常のMCFCの運転で生じる低下率と同程度であった。この結果から、石炭火力排ガスを導入し、CO₂回収しながらの運転を継続した場合でも、通常のMCFCの運転と同等の寿命が得られることが見通せた。

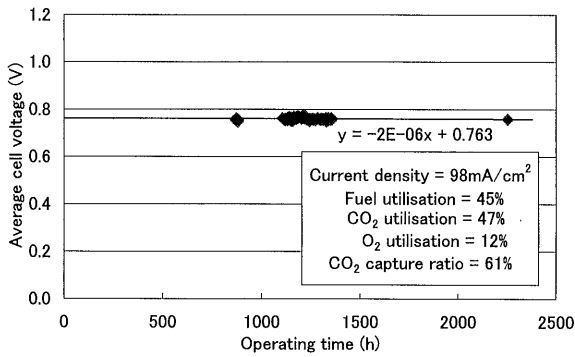


図10. セル電圧経時変化

c. CO₂回収率

CO₂回収性能の評価指標として、CO₂回収率を以下の(1)式のとおり定義し、その目標値を70%以上とした。

様々な運転条件で測定したCO₂回収率の最高値は75.8%であり、目標値を満たす性能が得られた。また、CO₂回収率はアノード抽気率(アノード出口ガスのうちCO₂回収装置に導入したガス量の割合)に大きく依存する関係にあることを確認した。図11にアノード抽気率とCO₂回収率との関係を示す。

$$\text{CO}_2\text{回収率} = \frac{\text{CO}_2\text{回収量}}{(\text{燃料起源CO}_2\text{導入量} + \text{発電所排ガス起源CO}_2\text{導入量})} \quad (1)$$

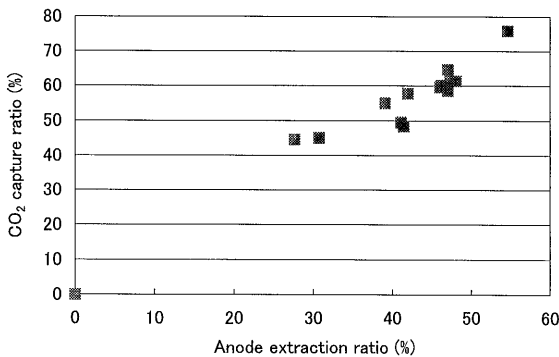


図11. アノード抽気率とCO₂回収率との関係

図11からCO₂回収率を70%以上とするためには、アノード抽気率を50%程度以上とする必要があることを確認した。また、アノード抽気率を増加させるほど、触媒燃焼器出口からカソード入口へとリサイクルするCO₂量が減少するため、カソード出口CO₂濃度は低下し、CO₂利用率は増加する関係となる。

図12にCO₂回収率とカソード出口CO₂濃度との関係を示

す。CO₂回収率を70%以上とした場合、カソード出口CO₂濃度は2%以下となる。この場合のCO₂利用率は56%程度であり、CO₂回収率を高めるほど、カソードは過酷な運転条件となることを確認した。

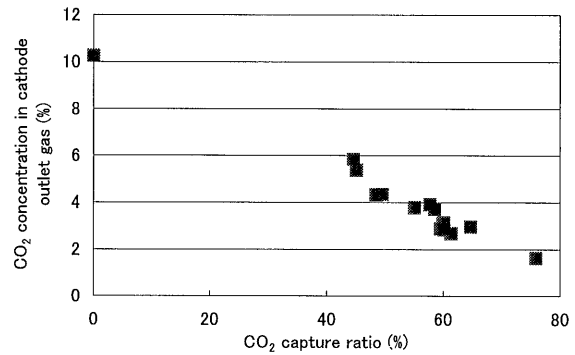


図12. CO₂回収率とカソード出口CO₂濃度との関係

5. 本システムのCO₂削減効果

中規模分散電源として提案されている7MW級MCFC発電システムを基本単位として、石炭火力排ガスからPSA法によるCO₂回収を行うケースを想定し、本システムのCO₂削減効果を評価した。表3にシステムの熱物質収支計算結果を基に算定したMCFC単体のCO₂排出原単位を示す。

表3. MCFC単体のCO₂排出原単位

	MCFC単体 (7MW級)	
	回収無し	回収有り
送電端出力 (kW)	6,977	5,117
CO ₂ 排出原単位 (kg-CO ₂ /kWh)	0.355	0.313

CO₂回収をする場合、カソードのCO₂濃度の減少によるMCFCの発電出力の低下および回収装置による所内動力の増加等により、回収無しの場合と比較して送電端出力は低下する。

MCFC単体で評価した場合、大きなCO₂削減効果は認められないが、本システムは火力発電所構内に設置することが前提であるため、発電所の出力およびCO₂排出量と合算し、全体で評価することが妥当である。

図13に本システムを100kW級石炭火力発電所に複数台適用した場合の、MCFCの容量と、石炭火力発電所とMCFCを合算して算出したCO₂排出原単位およびCO₂排出原単位の削減率との関係を示す。

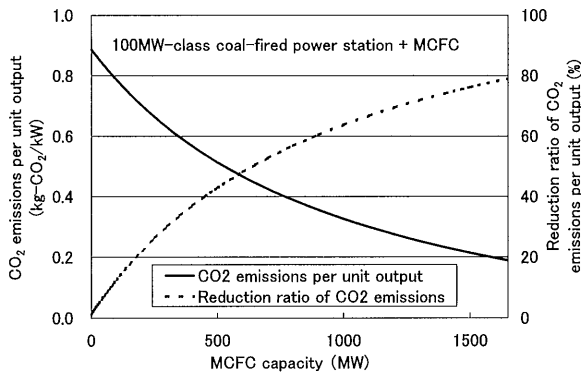


図13. MCFC容量とCO₂排出原単位およびCO₂排出原単位の削減率との関係

図13に示すとおり、MCFCを大容量とするほど大きなCO₂削減効果が得られる。

6. おわりに

以上の結果から、湿式一石灰石石膏法により、石炭火力排ガス中のSO₂を1ppm以下にまで低減することが可能であり、MCFCのカソード集電板材料として、通常用いられているSUS316Lを使用することが可能であることを検証した。

また、システムの運転条件とCO₂回収率等のシステム性能との相関を把握し、CO₂回収率70%以上を達成できる運転条件を明らかにした。

さらに、電圧低下率が開発目標値を満たすことから、MCFCに石炭火力排ガスを供給してCO₂回収しながら、数万時間の運転を継続できる見通しが得られた。

現在、さらなるシステムの長期信頼性を検証するため、2008年8月からシステムの運転を再開し、10,000時間を目標に運転試験を継続している。

謝辞

本開発は、経済産業省補助事業「電源利用対策発電システム技術開発」の一部として、2004年度から2007年度にかけて中国電力と中部電力との共同研究により実施したものであり、関係各位に深く感謝致します。

記号

MCFC : MCFCとは、Molten Carbonate Fuel Cellの略であり、熔融炭酸塩を電解質とし、650°C程度の温度で動作する燃料電池である。

PSA : PSAとは、Pressure Swing Adsorptionの略であり、吸着剤に目的物を選択的に吸着させて他の成分から分離するガス分離方式である。

参考文献

1. 河瀬誠、電力中央研究所報告、M02 (2005)