Akita University

| | |
|---|---|
| 氏　名（本籍） | 田中　恒祐（北海道） |
| 専攻分野の名称 | 博士（工学） |
| 学 位 記 番 号 | 工博甲第２２５号 |
| 学位授与の日付 | 平成 28 年 3 月 22 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第４条第１項該当 |
| 研 究 科 ・ 専 攻 | 工学資源学研究科・機能物質工学専攻 |
| 学 位 論 文 題 名 | Separation and Recovery of Carbon Dioxide and Underground Storage of Exhaust Gas from Coal Combustion System<br>(石炭燃焼排ガスに含まれる二酸化炭素の分離・回収および地中貯留に関する研究) |
| 論 文 審 査 委 員 | （主査）教授　菅原勝康　　（副査）教授　林　滋生<br>（副査）教授　村上賢治　　（副査）教授　柴山　敦 |

# 論文内容の要旨

地球温暖化は海水面の上昇、気候変動等を引き起こすため、地球規模で解決を必要とする課題である。温室効果ガスの中でも化石燃料の燃焼による $CO_2$ ガス排出量の増加は著しく、その削減が求められている。近年、$CO_2$ 大気放出量の削減に大きく寄与する技術として、$CO_2$ を地下貯留層に圧入・貯留する Carbon dioxide Capture and Storage （CCS）が注目されている。2015 年では世界の貯留サイトにおける $CO_2$ 貯留容量は年間 3,300 万トンと見込まれており、特に排出量が大きい石炭火力発電所ではその技術の利用が期待されている。地下に圧入された $CO_2$ は超臨界状態で存在するが、それが地層水の pH を低下させる場合、地層水と接する鉱物が溶解することが懸念される。そのため、地下環境下を模擬した地化学反応試験や数値モデリングを利用した鉱物の溶解、亀裂の進展、反応過程の解明が必要とされている。石炭火力発電所では、石炭を燃焼するプロセスとして、空気吹き燃焼プロセスと酸素吹き燃焼プロセスがあり、各プロセスでは排出ガスの組成が大きく異なる。酸素燃焼プロセスでは、空気燃焼プロセスとは異なり高純度の排 $CO_2$ ガスを直接回収することが可能となるが、微量の $NO_2$ および $SO_2$ ガスを含有する。そのため $CO_2$ 地中貯留においては $CO_2$ の影響評価だけではなく、これらの微量成分の影響を明らかにする必要がある。空気燃焼プロセスでは、脱硝・脱硫処理を経て、不純物含有量の少ない $CO_2$ を排ガスから回収しているが、$CO_2$ の分離・回収におけるエネルギー消費が大きいという課題

Akita University

を有する。

本論文は CCS の基礎研究として、石炭の酸素燃焼プロセスから排出される $CO_2$ ガス中に含まれる微量の $NO_2$ および $SO_2$ ガスが遮蔽層や圧入井に与える影響を地化学反応試験から考察した。また石炭の空気燃焼プロセスでは、燃焼後排ガスからの $CO_2$ の効率的な分離・回収が課題となっていることから、$CO_2$ を吸着したアミンから低温・短時間で $CO_2$ を脱離させる方法を検討した。

第 1 章の緒言では、$CO_2$ 地中貯留に関する地化学反応挙動および石炭燃焼排ガスからの $CO_2$ 化学吸収技術に関する既往の研究について述べるとともに、現状の課題について言及した。

第 2 章では、酸素燃焼排 $CO_2$ ガスが遮蔽層に与える影響、およびその機構について研究した。CCS を目指した実証レベルの酸素燃焼プロセスから排出される $CO_2$ ガスは $NO_2$ を微量に含有することから、$NO_2$ が貯留層岩石の鉱物溶解や地層水の pH 等に与える影響を明らかにした。地化学反応試験では、豪州の $CO_2$ 貯留候補地である West Wandoan の地下環境を模擬して実験を行った。$NO_2$ を 36 ppmv 含むガス条件における実験結果は、純 $CO_2$ と比較して差はみられなかった。$NO_2$ を 318 ppmv を含む条件では、反応開始直後の大きな pH 低下により、頁岩から Ca、Fe が溶出し、この溶出した Fe が $NO_2$ ガス由来の $NO_3^-$ と酸化還元反応することにより、pH の低下を抑制することがわかった。このことから、連続的な排出ガスの圧入を考慮した場合、酸素燃焼 $CO_2$ ガスに含まれる $NO_2$ の濃度が何らかの原因で短期間上昇しても、頁岩に重大な影響を与えないことが実験結果から示唆された。

第 3 章では、酸素燃焼排 $CO_2$ ガスが $CO_2$ 圧入井に与える影響について明らかにした。本研究では超臨界 $CO_2$ の圧入井材料として用いられる耐 $CO_2$ セメントとケーシング鋼材の J55 に対して、酸素燃焼排 $CO_2$ ガスに微量に存在する $SO_2$ が与える影響について検討した。耐 $CO_2$ セメントに対する試験では、純 $CO_2$ ガスの結果と比較して、溶液の pH 変化において $SO_2$（35 ppmv）の影響は確認されず、カルシウム炭酸塩化による変質領域にも差はみられなかった。一方、ケーシング鋼材に対しては、$SO_2$ の影響が確認され、純 $CO_2$ ガスの結果と比較すると、腐食が大きいことが分かった。腐食により溶出した $Fe^{2+}$ は溶液中の $CO_3^{2-}$ と反応し、鋼材の表面にシデライトとして析出することがわかった。故に酸素燃焼排 $CO_2$ ガスに含まれる $SO_2$ は、耐 $CO_2$ セメントに対しては変質等の影響は与えず、ケーシング鋼材に対しては、圧入直後には腐食を促進させるが、鋼材表面にシデライトを形成することにより、鋼材のさらなる腐食を抑制する可能性が示唆された。

第 4 章では、モノエタノールアミン（MEA）を用いて $CO_2$ を化学吸収法で回収した溶液から、$CO_2$ を低温・短時間で脱離させる新規方法を検討した。新規方法は超音波を使用したもので、$CO_2$ を吸収させた低濃度 MEA に超音波照射を行い、その脱気作用で $CO_2$ を脱離させることを検討するとともに、その脱離の過程について考察した。超音波による $CO_2$ 脱離を撹拌と比較したところ、低温条件（25 °C）において超音波は効果的であることがわかった。これは、低温域であるほど超音波照射による溶液内の気泡生成量が多くなり、脱

離を促したと考察した。

第 5 章では、超音波照射による低濃度 MEA からの $CO_2$ 脱離率を向上させるために、照射過程において $CaCl_2$ の添加を検討した。その結果、低温における $CO_2$ の脱離率は大幅に向上した。この理由として、$CaCl_2$ の添加による $CaCO_3$ の生成に伴い、溶液中の $HCO_3^-$ が消費されることによって、MEA からの $CO_2$ の脱離を促進したと考察した。また低濃度の $CaCl_2$ を用いて実験を行ったところ、超音波を用いた場合、$CO_2$ ガスの脱離率が、撹拌と比較して大きな値を示した。これは生成した $CaCO_3$ に対して MEA 溶液中に $CO_2$ が過剰に存在することから、$CaCO_3$ が再溶解して、$HCO_3^-$ になること、および $HCO_3^-$ と平衡状態にある $CO_2$ が超音波の脱気作用で脱離されることから、平衡が $CO_2$ 脱離側に進行すると考察した。

第 6 章では本論文の総括を記した。本論文において酸素燃焼排 $CO_2$ ガスに含まれる微量成分が、遮蔽層および $CO_2$ 圧入井材料に与える影響について地化学反応試験を通じて明らかにした。また空気吹き燃焼プロセスにおいて、MEA を用いて吸収した $CO_2$ を低温、短時間で回収する超音波照射を利用した新規方法を確立した。また今後の展望について述べた。

# 論文審査結果の要旨

地球温暖化の原因である温室効果ガスの中で、とくに化石燃料の燃焼に由来する $CO_2$ ガス排出量の増加が世界で著しく、その削減が緊急の課題となっている。その削減技術の一つとして $CO_2$ を地下に圧入・貯留する Carbon dioxide Capture and Storage （CCS）が注目されている。本論文では、酸素燃焼で排出されたガスを地下貯留した際に、その中に含まれる微量の $NO_2$ および $SO_2$ が遮蔽層や圧入井に与える影響を明らかにした。さらに、空気燃焼排ガス中の $CO_2$ を吸着したアミン溶液から低温・短時間で $CO_2$ を脱離させる新規な方法を述べた。本論文は以下の 6 章からなる。

第 1 章の緒言では、CCS に関する地化学反応挙動および石炭燃焼排ガス中の $CO_2$ の化学吸収に関する既往の研究や現状の課題について述べるとともに本論文の構成を示した。

第 2 章では、酸素燃焼排 $CO_2$ ガスが遮蔽層に与える影響及びその機構について述べた。豪州の $CO_2$ 貯留候補地である West Wandoan の地下環境を模擬した地化学反応試験を行い、頁岩から溶出した Fe と $NO_2$ ガス由来の $NO_3^-$ との酸化還元反応により pH の低下が抑制されること、また溶出した Fe や Ca が頁岩表面に析出することで鉱物のさらなる溶解を抑制し得ることが推定され、$NO_2$ の濃度が短期間上昇しても、頁岩に重大な影響を与えないことが示唆された。

第 3 章では、超臨界 $CO_2$ の圧入井材料として用いられる耐 $CO_2$ セメントとケーシング鋼材の J55 に対する酸素燃焼排ガスに含まれる微量の $SO_2$ が与える影響について検討した。酸素燃焼排 $CO_2$ ガスに含まれる $SO_2$ は、耐 $CO_2$ セメントに対しては変質等の影響は与えず、またケーシング鋼材に対しては圧入直後には腐食を促進させるが、鋼材表面にシデライト

を形成することにより、さらなる腐食を抑制し得ることが示唆された。

第 4 章では、モノエタノールアミン（MEA）を用いて $CO_2$ を吸収した溶液から、超音波を用いて低温・短時間で $CO_2$ を脱離させる新規な方法を検討した。$CO_2$ を吸収させた低濃度 MEA に超音波照射を行ったところ、低温（25 °C ）において超音波の照射が有効であることが分かった。

第 5 章では、超音波照射による低濃度 MEA からの $CO_2$ 脱離率を向上させるために、照射過程において $CaCl_2$ を添加し、その効果を検討した。$CaCl_2$ の添加による $CaCO_3$ の生成に伴い、溶液中の $HCO_3^-$ が消費され、MEA からの $CO_2$ の脱離率は大幅に向上した。また低濃度の $CaCl_2$ を添加して実験を行ったところ、超音波照射と撹拌では、$CO_2$ ガスの脱離率に差が見られた。これは生成した $CaCO_3$ に対して MEA 溶液中の $CO_2$ が過剰であることから $CaCO_3$ が再溶解したこと、および $HCO_3^-$ の平衡反応により生成した $CO_2$ の脱気が超音波の照射により促進されたためと考察した。

第 6 章では本論文の総括と展望を述べた。

最終試験は、平成 28 年 2 月 4 日開催の博士論文公聴会に引き続き、学位審査委員による質疑形式で行った。主な試問事項は以下の通りである。

〇窒素酸化物や硫黄酸化物による溶解が、鉱物等の Buffering 等によってどの程度抑制されるのか。

〇8.5MPa 等の実験条件はどのような基準で設定したのか。

〇MEA からの $CO_2$ の脱離にはいくつか出口があり、それは例えば $CaCO_3$ だと思われる。溶液中の $CO_2$ のどの程度が炭酸カルシウムとして脱離できるか。$CO_2$ ガス相から $CaCO_3$ への転換についてのバランスは取れているのか。

〇シデライト形成の補助データとして Fe の価数を議論しているが、3 価ではシデライトは析出しない。2 価と 3 価のどちらが優先的に溶出していると考えられるのか。pH との関係はあるのか。

〇MEA からの $CO_2$ 脱離に関して、超音波と $CaCl_2$ を併用することにより 80%近くまで脱離でき、0.01M の $CaCl_2$ の添加では $CaCO_3$ の生成が抑えられて $CO_2$ の脱気が 30%くらいとなっているが、この 30%という値は妥当な数値なのか。脱離率を向上させるために他の方法やアイデアはあるか。

〇超音波を照射することによる脱炭酸の機構はどのように考えているのか。

〇超音波を照射したときに、局所的に高温高圧場になるが MEA には影響を与えないのか。

以上の試問のいずれについても的確な回答がなされた。よって申請者は、最終試験に合格し、博士（工学）としての十分な学識を有するものと認めた。