

44. 消化ガス吸着貯蔵技術に関する実用化研究

A practical use study of the digestion gas absorption storage system

江藤 隆* 藤野 正人* 丸山 勝美** 斉野 秀幸*** 森田弘昭***

Takashi ETOH, Masato FUJINO, Katsumi MARUYAMA, Hideyuki SAINO, Hiroaki MORITA

ABSTRACT ; This research aims at the practical use of adsorption storage method which uses activated carbon as adsorbent for an effective method to utilize of unused digestion gas in waste water treatment plants. Use of activated carbon, it's shape of porous surface, makes possible storage capability up to about 20 to 30 times than conventional low-pressure storage systems. Through the pilot plant experiment using activated carbon in the gas holding tanks, the basic characteristic of adsorption storage was clarified by evaluating of the adsorption capability, the influence of temperature and moisture and the influence of micro ingredients contained in digestion gas.

KEYWORD ; adsorbent, activated carbon, adsorption storage method, utilize of unused digestion gas

1. 研究目的

近年、地球環境の温暖化防止対策が求められ、下水道事業においても一層の省資源・省エネルギー対策を実施することにより、事業の実施に伴う温室効果ガスの削減に努める必要が生じている。特に、汚泥の消化工程については、汚泥の減量化および発生ガスの有効利用を行うことを通じて、温室効果ガス削減策として有用であると考えられている。

しかし、有効利用に対する技術が様々開発されているのに対し、発生した消化ガスの貯蔵や輸送に係る技術の開発が遅れている。したがって、本研究は、発生した消化ガスの全量有効利用を可能にする貯蔵および輸送システムの技術として、吸着貯蔵法に着目し、この方法の実用化を目的としたものである。

本システムの実用化により、消化ガス貯蔵設備のコンパクト化が図れ、従来燃焼廃棄していた消化ガスの有効利用の拡大が期待される場所である。

2. 研究内容

2.1 対象技術の概要

消化ガス吸着貯蔵技術は、容器内にガスを吸着する能力を有する吸着剤（多孔質材料）を充填し、吸着剤の細孔内にガス分子を吸着させる技術である。このことによりガス分子間の距離を小さく、すなわち充填密度を大きくすることができ、通常の低圧貯蔵に比べ、約 20～30 倍の貯蔵能力を持つ吸着貯蔵法である。

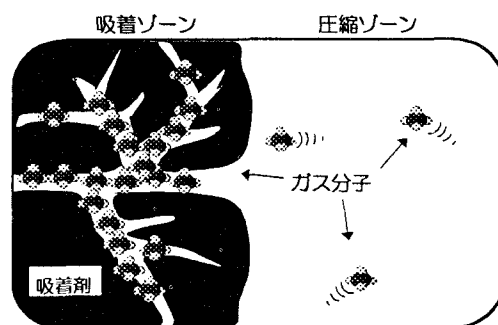


図 2-1 ガスの吸着貯蔵のイメージ図

* 財団法人 下水道新技術推進機構 The Japan Institute of Wastewater Engineering Technology, ** 鶴岡市 Tsuruoka City, *** 国土交通省 国土技術政策総合研究所 National Institute for Land and Infrastructure Management, Ministry of Land, Infrastructure, and Transport

2.2 予備試験

研究内容を検討するに先立ち、平成 11 年度に、メタン 65%、二酸化炭素 35%の合成ガスを用いて予備試験を実施した。この予備試験に使用した吸着剤の仕様を表 2－1 に示す。また、図 2－2 に予備試験結果を示す。

なお、図 2－2 において「吸着貯蔵倍率」とは、大気圧、25℃におけるガス体積を 1 とした場合の体積倍率である。また、予備試験方法は、JIS H 7201「水素吸蔵合金の圧力組成等温線（PCT 線）の測定方法」に準拠した。

この予備試験では、吸着剤 A が最も吸着倍率が高く、大気圧下にある状態と比較して約 30 倍程度の吸着量となっている。吸着剤 A と同じ活性炭である吸着剤 B は、比表面積や細孔容積が吸着剤 A より大きいものの、吸着倍率は、少し劣る結果となった。

このことから、比表面積や細孔容積の大小は、ガス吸着にとって直接的な関係はなく、メタンや二酸化炭素分子等の吸着に適する細孔径分布が関係するのではないかと考えられた。また、吸着剤 A および B は吸着曲線と脱着直線が、ほぼ同一線上にあることから、メタンと二酸化炭素の吸脱着速度にそれほど大きな相違はないと考えられた。

2.3 研究内容

- (A) 基本特性調査：鶴岡市浄化センターにてパイロット実験を行い、実設備の実施設計を行う際に重要となる消化ガス吸着貯蔵技術の設計諸元を明らかにする。
- (B) 連続運転調査：基本特性調査に基づく連続運転調査を行い、実施設におけるシステム等を検討する。
- (C) 最適吸着剤の選定：本技術に最適な吸着剤の選定を行う。
- (D) システム基本計画設計：調査検討結果に基づき、システム基本計画設計を行う。
- (E) 性能評価研究（平成 14 年度に実施予定）

上記の研究成果を基に実施設を建設し、その施設を運転し、①運転・制御方法の確立、②性能の確認と効果の評価、③LCA・LCC 評価等、本技術の性能評価をおこなう。

3. 研究結果

3.1 基本特性調査

(A) 充填圧力による影響

充填圧力 0.3、0.5、0.7MPa で試験対象ガスを充填したときの吸着貯蔵倍率を調べた。

図 3－1 に充填圧力 0.7Mpa の試験結果と予備試験結果も併せて示す。

消化ガスの貯蔵倍率は、圧縮だけによる吸着貯蔵倍率よりも大きい値を示した。

一回の充填操作によって吸着貯蔵倍率は、

表 2－1 予備試験に用いた吸着剤の仕様

種類	吸着剤 A	吸着剤 B	吸着剤 C
材質	活性炭	活性炭	炭化汚泥
充填密度[g/ml]	0.529	0.413	0.463
粒度[mm]	0.59～0.35	0.84～0.297	—
比表面積[m ² /g]	1056	1641	7.7
細孔容積[ml/g]	0.465	0.752	0.009

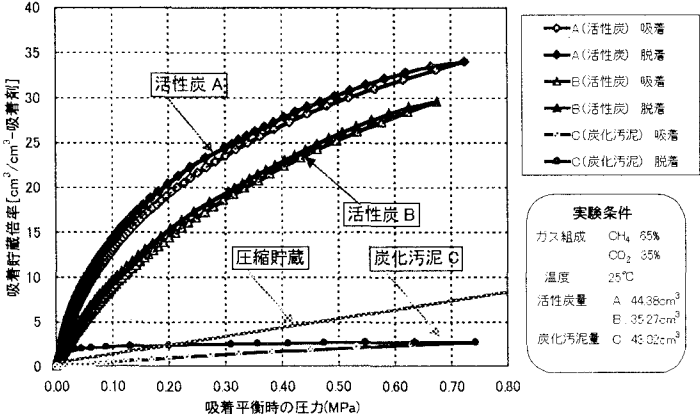


図 2－2 各吸着剤の吸着性能曲線

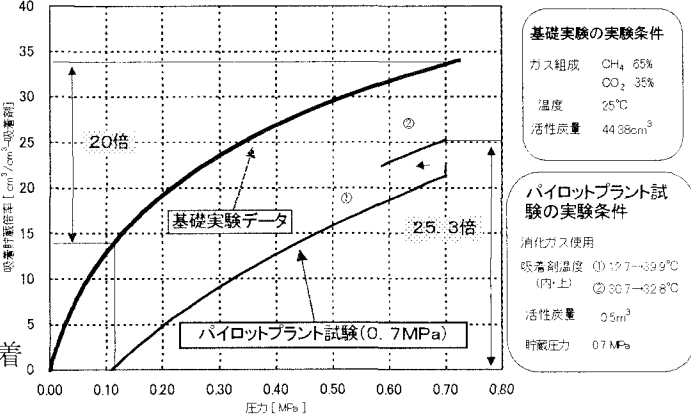


図 3－1 充填圧力と吸着貯蔵倍率の関係の例

約 20 倍以上(①の曲線)となり、さらに一晩放置することで吸着貯蔵タンク内の圧力が低下し、消化ガスを再充填(②の曲線)することができた。

充填圧力と吸着貯蔵倍率の関係を表 3-1 に示す。

(B) 温度による影響

吸着剤の吸着能力に対する温度の影響について調査するために、予備試験と同じ装置 (PCT 特性測定装置) を用いて、恒温条件での吸脱着試験を行った。

温度条件は、①5℃一定、②15℃一定、③35℃一定の 3 通りで行い、その結果を図 3-2 に示す。

吸着剤の温度によって吸着能力に差があり、温度が高いほど吸着量が少なく、温度が低いほど吸着量が多いことが分かる。

パイロットプラントや実設備の吸着貯蔵タンクにおいては、PCT 特性試験のような恒温条件を維持することが非常に困難であり、ガスの吸脱着に際して吸着剤温度の変化が避けられない。また、ガス分子の吸着は発熱反応であるので、吸着量の増大とともに吸着剤自身の温度が徐々に上昇する。一方、ガス分子の脱着は吸熱反応なので吸着剤の温度は徐々に低下してゆく。ここでパイロットプラントにおける吸着・脱着試験結果の一例 (充填圧力: 0.7MPa) を図 3-3 と図 3-4 に示す。

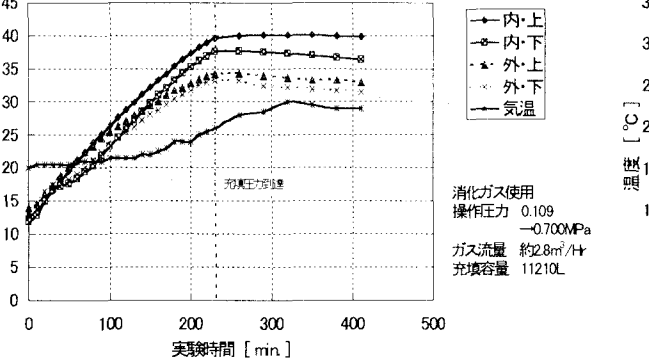


図 3-3 ガス吸着時の吸着剤の温度変化

これまでに得られたパイロットプラントの結果を整理して、吸着貯蔵倍率と吸着剤温度の変化量との関係を求めたものを図 3-5 に示す。

吸着倍率と温度変化量は一次関数の関係にあり、任意の吸着倍率における温度変化量を予め予測することが可能となる。

なお、吸着剤温度は外部の影響を最も受けにくい内側上部温度計のデータを用いた。

(C) 放出ガス流量の影響

放出操作の際にガス流量を変化させ、ガス成分比の挙動を測定し、放出ガスの熱量低下の可能性について調査をおこなった。

表 3-1 充填圧力と吸着貯蔵倍率の関係

充填圧力	貯蔵倍率	貯蔵倍率(1 晩放置再充填後)
0.3Mpa	約 9 倍	約 12 倍
0.5Mpa	約 15 倍	約 20 倍
0.7Mpa	約 21 倍	約 25 倍
ガス組成	CH ₄ :60%, CO ₂ :37%, H ₂ S:0.1ppm	

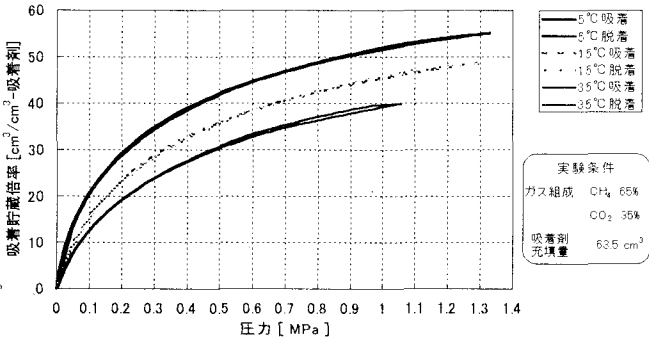


図 3-2 温度一定条件下での吸着貯蔵倍率曲線

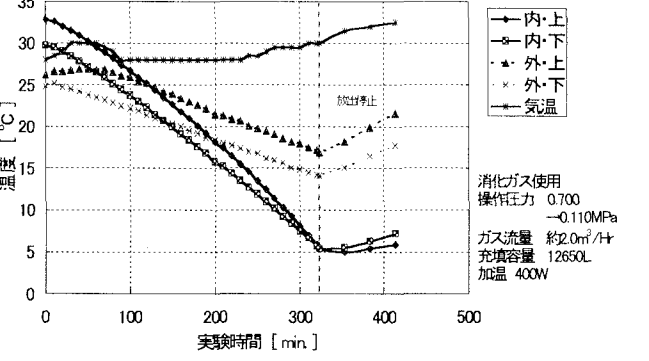


図 3-4 ガス脱着時の吸着剤の温度変化

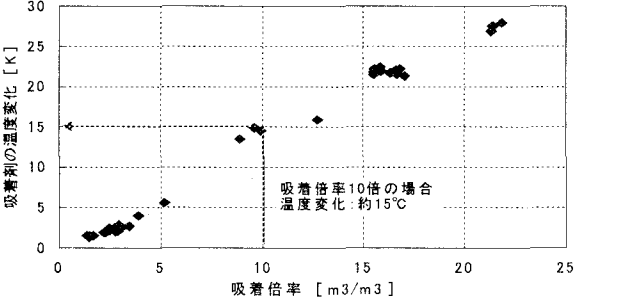


図 3-5 吸着倍率と吸着剤温度変化量の関係

表 3-4 ガス放出試験条件

項 目	ケース 1	ケース 2	ケース 3	ケース 4
充填圧力	0.5MPa			
放出ガス流量	1.5m³/Hr		2.5m³/Hr	3.5m³/Hr
使用ガス	水分・微量成分除去後の消化ガス			
ガス組成	CH ₄ : 約 60%, CO ₂ : 約 37%, H ₂ S: 0.1ppm 未満			
加 温	無し	有り(リボンヒーターによる加温)		
測定項目	放出ガスメタン濃度、累積放出ガス量、吸着剤温度			

試験条件を表3-4に示し、試験結果を図3-6に示す。

時間経過に伴い、メタン濃度が徐々に低下している。これは、消化ガスに含まれるメタンの方が二酸化炭素よりも脱着速度が大きい（吸着剤に対する親和性が低い）ためと考えられる。

実験結果では、放出ガス流量の違いによるメタン濃度の顕著な差は認められず、燃料としては必要な熱量を十分に維持していることが確認された。

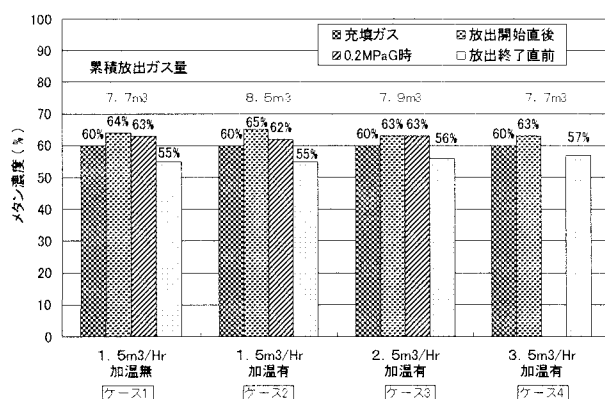


図3-6 放出ガスにおけるメタン濃度の変化

(D) 水分の影響

水分の影響については、水分が気体（水蒸気）の状態の場合の影響と、液体（結露水）の状態の場合の影響とに分けて調査した。

(1) 水蒸気の挙動

試験は、①通常充填の場合、②充填ガス中の水蒸気量が多い場合（除湿機電源OFF）、③循環ラインを用いて系内の水蒸気量を減少させた場合の3通りについて、吸着貯蔵倍率を測定した。

試験結果を図3-7に示す。3条件いずれとも同様の結果を示し、充填されるガス中に含まれる水蒸気量の違いによる吸着貯蔵倍率の変化は見られないことから、水蒸気が吸着剤の能力に与える影響は少ないことを確認した。

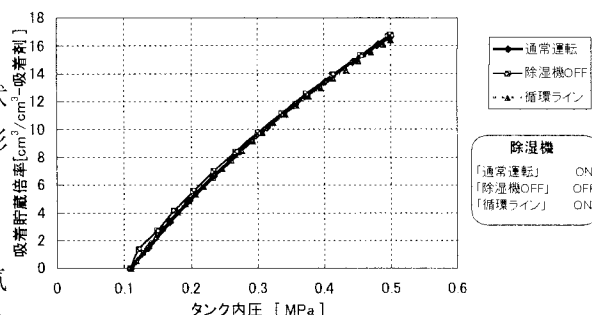


図3-7 ガス中の水蒸気が吸着貯蔵倍率に与える影響

(2) 結露水の影響

試験は、吸着貯蔵タンク内部に人為的な操作で結露水を生成させた状態を作り、その状態で吸着操作をおこない、貯蔵倍率の測定を行なった。その結果を図3-8に示す。なお、この図中には比較のために、結露がない場合の貯蔵倍率（図中の実線）を併せて記載している。

この試験の充填圧力は、ともに0.5MPaである。結露なしの通常状態での吸着貯蔵倍率が16.7倍であったのに対して、結露有りの条件では14.6倍と、約1割の能力低下が認められた。これは、結露した水（液体）が吸着剤に付着して表面積が減少したためと考えられる。

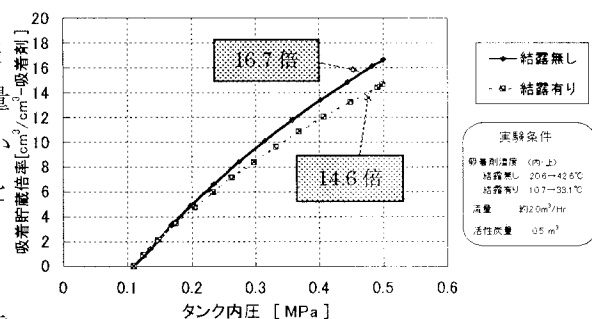


図3-8 吸着貯蔵タンク内部での結露の有無が吸着貯蔵倍率に与える影響

(E) 微量成分の影響

消化ガスに含まれるメタンガス以外の成分（ H_2S および微量有機炭素類等）が消化ガス吸脱着時に与える影響を把握し、消化ガスの前処理方法について検討した。

(1) 硫化水素（ H_2S ）の影響

実験に使用した消化ガス中の硫化水素は0.1～0.2ppm程度であったため、今回の実験では、硫化水素の吸脱着能力への影響は確認することができなかった。

硫化水素は、吸着貯蔵タンクそのものよりもガス圧縮機等の周辺設備の腐食への影響があると考えられる。なお、本研究の目標値としては硫化水素濃度1ppm未満（ガス圧縮機メーカー推奨値）とした。

（２）消化ガス中の微量有機炭素類の影響

一般に、同族物質であれば重量が重いもの（分子量が大きいもの）の方が活性炭に対する親和力が高く、吸着され易く脱着されにくい。

消化ガスには、メタン以外に微量な有機炭素類（概ねメタンよりも分子量が大きい）が存在する。

したがって、それらの物質の方が吸着貯蔵用の活性炭へ先に吸着され、メタンの吸着量が減少してしまうおそれがある。

表３－５に示すように、微量有機炭素類はほとんど吸着されているが、メタン等は吸着されていない。

また、各前処理方法に対する有機炭素類濃度の測定結果を表３－６に示す。なお、微量有機炭素類濃度は、トルエン換算濃度として表した。

以上の結果から、微量有機炭素類等は、メタンガスよりも吸着剤に対する親和性が高く、メタンガスの吸着を妨げる。（吸着剤への親和性は、微量有機炭素類＞硫化水素＞二酸化炭素＞メタン＞水蒸気の順）また、微量有機炭素類等の除去方法としては、前処理器に吸着貯蔵用活性炭が適用できることが示された。

表３－５ 脱硫用活性炭による前処理結果

項目	処理前	処理後
微量有機炭素類濃度 (トルエン換算値)	110mg-トルエン/m ³	6mg-トルエン/m ³
硫化水素	0.2ppm	0.2ppm
メタン	63%	63%
二酸化炭素	35%	35%

表３－６ 微量有機炭素類濃度測定結果

前処理方法	濃度（トルエン換算）	
	処理前	処理後
脱硫塔活性炭による処理	110mg-トルエン/m ³	6mg-トルエン/m ³
除湿器による処理	59mg-トルエン/m ³	35mg-トルエン/m ³
吸着貯蔵用活性炭による処理	59mg-トルエン/m ³	N.D.

3.2 連続運転調査

（Ａ）繰返し吸脱着能力

パイロットプラント試験期間中に、延べ50回の繰返し吸脱着操作をおこなったが、吸着剤の能力低下は認められなかった。

繰り返し吸脱着試験を行った際の吸着剤温度変化を図３－９に示す。

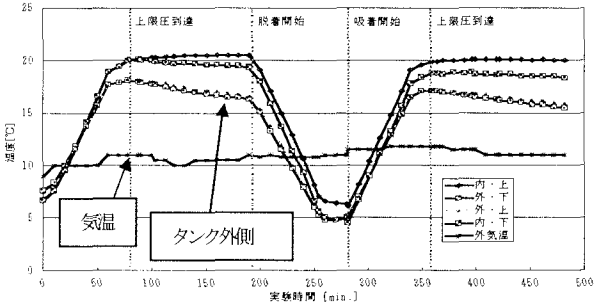


図３－９ 繰り返し吸脱着時の吸着剤温度変化

パイロットプラント実験で使用した吸着貯蔵タンクは保温してないので、繰り返し吸脱着を行うと、外気温の影響を受け易いタンク外側の吸着剤温度は外気温に近い温度になる。そのため、外気温が低い場合、吸着時にはタンク外側の吸着剤温度はあまり上がらず、ガスを保持している間に温度が低下し、ガスを放出した後の吸着剤温度が異常な低温となる可能性があり、水分の凝縮や凍結などが発生し、吸着剤能力に悪影響を与える恐れがある。

したがって、外気温が低いときに繰り返し吸脱着をおこなう場合は、吸着貯蔵タンク内が異常な低温にならないよう、吸着貯蔵タンク外側の保温をおこなう必要がある。

表３－７ 吸着剤性状

項目	吸着剤 A	吸着剤 D	吸着剤 E
充填密度[g/ml]	0.529	0.602	0.605
粒度[mm]	0.59～0.35	4.75～0.212	4.75～0.212
比表面積[m ² /g]	1,056	1,207	1,121
細孔容積[ml/g]	0.465	0.541	0.465

3.3 最適吸着剤の選定

今回の実験に使用した吸着剤 A 以外に最適な吸着剤を選定すべく表３－７に示した性状を有する吸着剤 D, E を選び、パイロットプラントを用いてこれら３種類の吸着剤の吸脱着試験を行った。

充填圧力 0.7 Mpa における吸着剤毎の吸着貯蔵倍率の結果を図３－１０に、各吸着剤毎の吸着貯蔵倍率と温度変化量の関係を図３－１１に示す。

吸着剤 D, E とともに吸着剤 A よりも吸着貯蔵倍率が高く、特に吸着剤 D が３種類の吸着剤の中で

表３－８ 吸着剤の総合評価

吸着剤	貯蔵倍	保温性	取扱性	単価	総合評価
A	0.89	0.78	1.00	0.71	3.38
D	1.00	0.91	0.70	0.89	3.50
E	0.95	1.00	0.70	1.00	3.65
判断基準	倍率が高い方がよい	保温性が高い方がよい	粒度が揃っている方がよい	安価である方がよい	３種類の中では吸着剤 E が最もよい

注１．評価点は最も良いものを 1.00 とした。

は、最も吸着能力が優れていることが確認できた。

また、吸着貯蔵倍率と温度変化量を見ると、吸着剤 E が吸着貯蔵倍率に対する温度変化量が小さく、保温性に優れていると判断される。

以上の結果のほか、購入単価、取扱性等を含めて 3 種類の吸着剤の総合評価（表 3－8）をおこなった結果、吸着剤 E が最も優れていることを確認した。

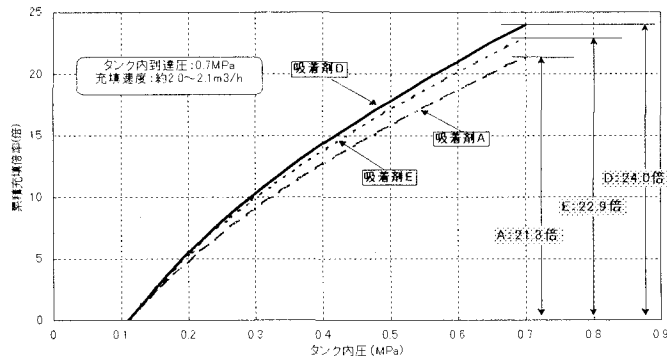


図 3－10 吸着剤の違いによる吸着貯蔵倍率

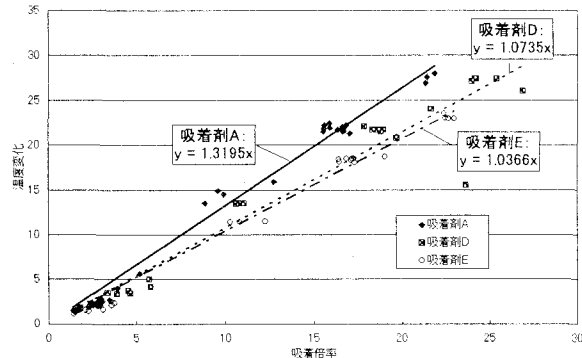


図 3－11 吸着貯蔵倍率と温度変化の関係

3.4 システム基本計画設計

(1) システムフロー

図 3－12 に鶴岡市浄化センターに建設する実規模実証設備のフローを示す。

この設備の吸着貯蔵タンクの必要規模を 30 m³（貯蔵ガス量 600 m³）とした。

また、既設のガスホルダは、新設する吸着貯蔵タンクのクッションとして活用することとした。

なお、吸着貯蔵タンクは外側に加温用のヒータを巻き、そのうえに断熱材で覆うものとしてタンク内の水分の結露防止をするものとする。

(2) 経済性評価

基本計画設計を基に、吸着貯蔵設備の建設費・維持管理費を算定し、従来型の低圧ガスホルダ設備との比較検討をおこなった。その結果を

表 3－9 に示す。吸着貯蔵タンクは、タンク本体と土木費が安価であるが、ガス圧縮機、脱湿器、前処理器等の付帯設備に関わる運転費が高価である。しかし、耐用年数を勘案した年間費用では、低圧ガスホルダの約 80% 程度となり、吸着貯蔵システムの方が経済的であるという結果となった。

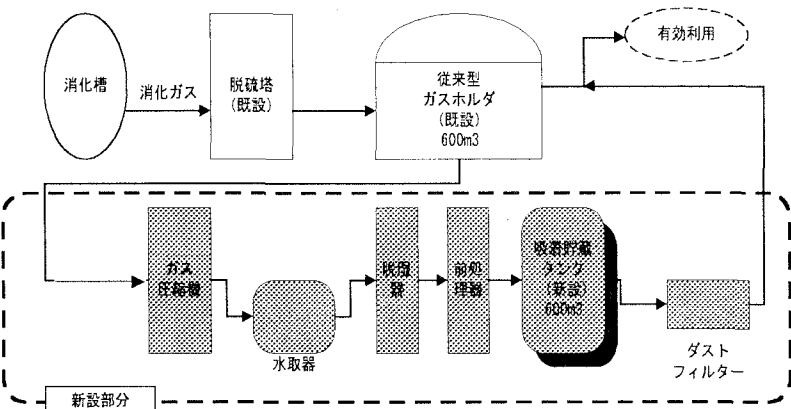


図 3－12 概略設備システムフロー

表 3－9 経済性評価

項 目		吸着貯蔵タンク	低圧ガスホルダ
建 設 費 (千円)		113,100	189,800
年 間 費 用	建設費年価(千円／年)	7,308	11,825
	維持管理費(千円／年)	5,208	3,900
	計 (千円／年)	12,516	15,725

4. 今後の予定

平成 12 年度までの研究成果を基に、平成 13 年度に実規模実証設備を建設し、平成 14 年度にこの設備を運転し、性能評価研究をおこなう予定である。