

消化ガス吸着貯蔵技術に関する 実用化評価研究

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，近年，有効利用に対する技術が様々開発されている状況に対し，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，本研究においては発生した消化ガスの全量有効利用を目的とした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。

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ことである。

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（大気圧＋加圧分）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。

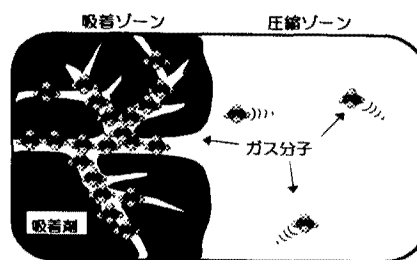


図-1 ガスの吸着貯蔵のイメージ図

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-1に示す。また，図-2に予備試験結果を示す。

表-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/m ³]	0.529	0.413	0.463
粒度 [mm]	0.59～0.35	0.84～0.297	—
比表面積 [m ² /g]	1,056	1,641	7.7
細孔容積 [m ³ /g]	0.465	0.752	0.009

この圧力下での吸着量としては吸着剤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た。

吸着剤Aと同じく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。

これは、ガス吸着にとって比表面積や細孔容積の単純な大きさではなく、メタン分子や二酸化炭素分子等の吸着に適する細孔径分布が影響してい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。

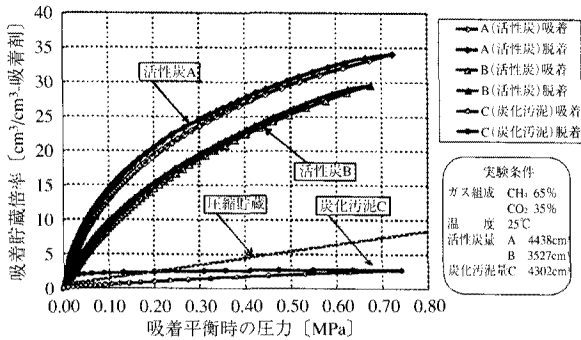


図-2 各吸着剤の性能曲線

注1. 「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。

注2. 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。

2.3 研究内容

2.3.1 研究項目

(1) 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。

(2) 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し、設計諸元を明らかにする。

(3) 吸着剤に関する基礎実験

パイロット実験に使用した吸着剤のほかに、本技術に最適な吸着剤の選定を行う。

(4) システム基本計画設計

パイロット実験と並行して、システム基本計画設計を行う。

(5) 性能評価研究

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、以下の事項を中心に性能評価を行う。

1) 運転・制御方法の確立

2) 性能の確認と効果の評価

3) LCA・LCC評価

2.3.2 全体研究スケジュール

本研究は、鶴岡市浄化センターをフィールドとして、平成11年度から14年度の4カ年計画で、実用化研究および性能評価研究を行うものである。全体の研究スケジュールを表-2に示す。

表-2 全体研究スケジュール

研究項目	平成11年度	平成12年度	平成13年度	平成14年度
予備試験(基礎実験)	←→			
パイロット実験・システム基本計画設計		←→		
プラント設計・建設			←→	
性能評価研究				←→

3. 研究結果

3.1 基本特性調査

3.1.1 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。

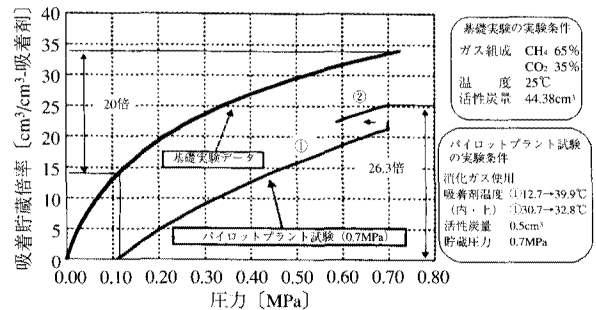


図-3 充填圧力と吸着貯蔵倍率の関係の例

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)できることを示している。

充填圧力と吸着貯蔵倍率の関係を表-3に示す。

表-3 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	CH₄: 60%, CO₂: 37%, H₂S: 0.1ppm	

3.1.2 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-4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。

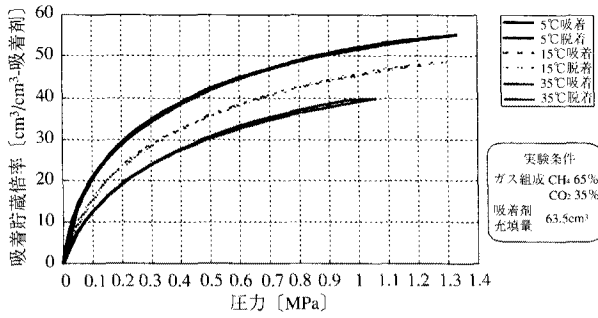


図-4 温度一定条件下での吸着貯蔵倍率曲線

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。

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-5と図-6に示す。

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図-7に示す。

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。

実験結果から吸着倍率と温度変化量は一次関数の

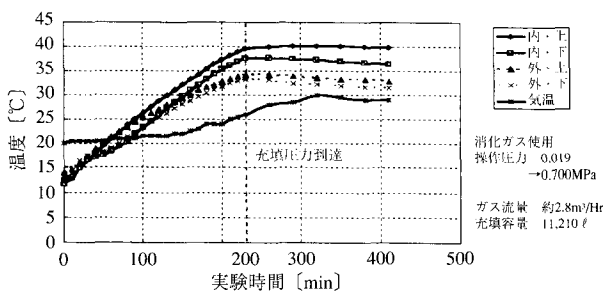


図-5 ガス吸着時の吸着剤の温度変化

関係にあり、任意の吸着倍率に伴う温度変化量を予め予測することが可能となる。

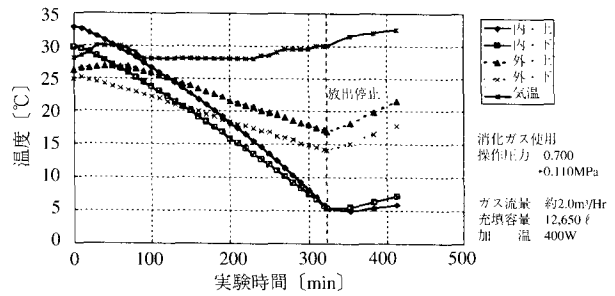


図-6 ガス脱着時の吸着剤の温度変化

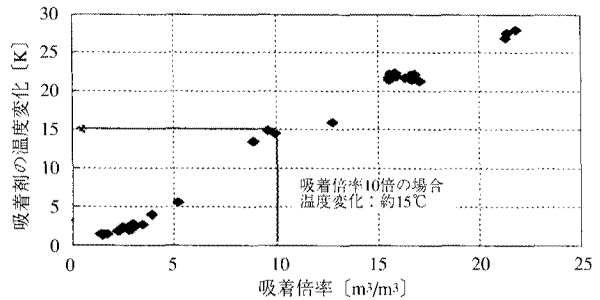


図-7 吸着倍率と吸着剤温度変化量の関係

3.1.3 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、脱着後ガスの熱量低下の可能性について調査を行った。

試験条件を表-4に示し、試験結果を図-8に示す。

表-4 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	CH₄：約60%，CO₂：約37%，H₂S：0.1ppm未満			
加温	無し	有り	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			

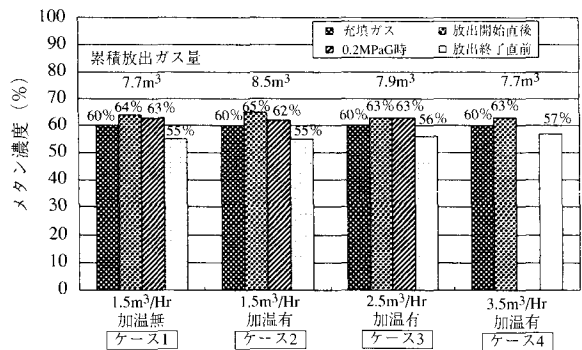


図-8 放出ガスにおけるメタン濃度の変化

試験時間経過に伴い、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。

3.1.4 水分の影響

消化ガス中に含まれる水分が吸着貯蔵に与える影響を把握する。

水分の影響としては、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-9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と言える。

(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行い、貯蔵倍率の測定を行った。その結果を図-10に示す。

なお、比較のために、結露がない場合の貯蔵倍率を併せて記載している。

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。

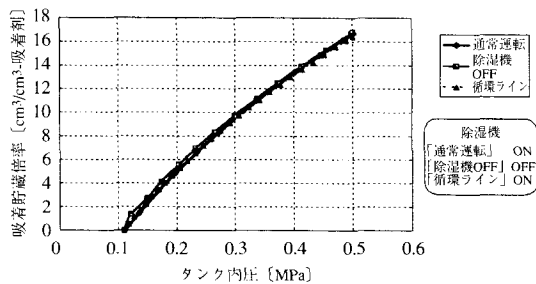


図-9 ガス中の水蒸気が吸着貯蔵倍率に与える影響

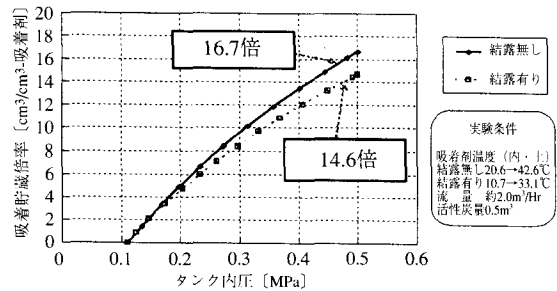


図-10 吸着貯蔵タンク内部での結露の有無が吸着貯蔵倍率に与える影響

3.1.5 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（H₂S 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する。

(1) 硫化水素（H₂S）の影響

鶴岡市浄化センターの場合、消化ガス中の硫化水素除去は良好に行われており、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）とする。

(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が存在し、それらの物質は、概ねメタンよりも分子量が大きい。したがって吸着貯蔵用の活性炭に対しても有機炭素類の方が親和性が高いことが考えられ、親和性の高い物質の方が先に吸着され、有効表面積を消費してしまうため、吸着剤の能力が下がることが考えられる。

有機炭素類とメタン、二酸化炭素等の吸着剤に対する親和性を示すデータを表-5に示す。

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-6に示す。

なお、有機炭素類の濃度をとりまとめて、トルエン換算濃度として微量有機炭素類濃度を示す。

表-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-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置	59mg・トルエン/m ³	N.D.

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>水蒸気の順である。)

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。

3.2 連続運転調査

3.2.1 繰り返し吸脱着能力

パイロットプラント試験期間中に、延べ50回の繰り返し吸脱着操作を行ったが、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-11に示す。

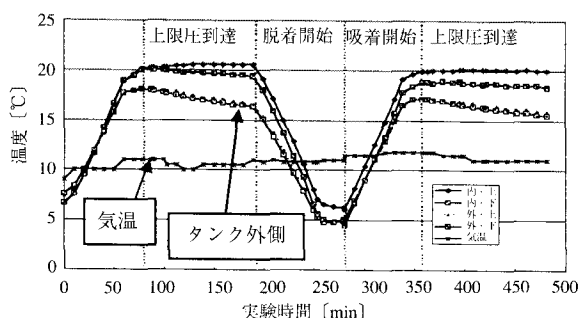


図-11 繰り返し吸脱着時の吸着剤温度変化

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。

また、外気温の影響を受けにくいタンク内側の温度は、吸脱着反応に従った温度となる。

そのため、外気温が低い場合の吸着時にはタンク外側の吸着剤温度はあまり上がらず、比較的低い温度から脱着が始まり、脱着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行った場合に、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は保温を行う必要がある。

3.2.2 連続運転システムの検討

原則として、吸着貯蔵した後に脱着放出を行う回分運転方式を採用するものとする。ただし、ある程度の量を貯蔵しながら放出する充填・放出同時運転を行うことも可能である。

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吸着剤D、Eを選定し、パイロットプラントを用い、これら3種類の吸着剤の吸脱着試験を行った。

表-7に試験に用いた吸着剤性状を示す。

また、図-12に充填圧力0.7MPaにおける吸着剤毎の吸着貯蔵倍率の結果を、図-13に各吸着剤毎の吸着貯蔵倍率と温度変化量の関係を示す。

表-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

吸着剤D、E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は、最も吸着能力が優れていることが解った。

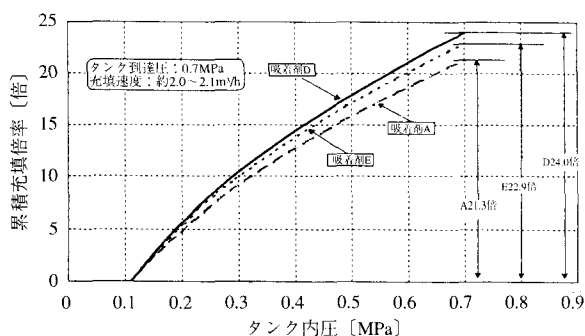


図-12 吸着剤の違いによる吸着貯蔵倍率

