



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	消化ガス吸着貯蔵技術の実用化研究
Author(s)	澤原, 大道; 伊藤, 由季子; 藤野, 正人 他
Description	第9回衛生工学シンポジウム (平成13年11月1日 (木) -2日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 7 水処理 . 7-5
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 9, 326-331
Issue Date	2001-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7196
Type	departmental bulletin paper
File Information	9-7-5_p326-331.pdf



7-5

消化ガス吸着貯蔵技術の実用化研究

○澤原 大道*¹ 伊藤 由季子*² 藤野 正人*³ 工藤 明*⁴
斎野 秀幸*⁵ 落 修一*⁵ 森田 弘昭*⁵

1. 目的

近年、地球温暖化対策の実行が急務となり、下水道分野においても、嫌気性消化による汚泥からのエネルギー回収など、下水道資源の有効利用による温室効果ガス削減が期待されている。

下水道統計によると平成10年度末、全国で1411箇所の下水処理場が稼働しており、このうち301箇所の処理場で嫌気性消化法が採用されている。しかし、年間ガス発生量2億4900万m³に対し、発電や消化槽加温などの利用量は1億7000万m³で、約3割は利用されることなく余剰ガスとして処分されている状況にある。

消化ガスの有効利用は極めて効率的な温暖化ガスの削減対策の一つと考えられているが、燃料電池や消化ガス発電など有効利用技術の進展に比べ、貯蔵関連の技術開発が遅れており、需要量と貯留量のミスマッチが、消化ガス有効利用の阻害要因のひとつになっている。そこで、筆者らは消化ガスのコンパクトで効率的な貯蔵技術として吸着貯蔵法に着目し、本技術の実用化に向けた研究を行っている。

本報告では、平成12年度に鶴岡市浄化センターで実施したパイロット実験の結果を中心に報告する。

2. 原理

消化ガス吸着貯蔵技術は、多孔質の吸着剤を充填した圧力容器にガスを圧送することにより、吸着剤へガス分子を吸着させる技術である。吸着剤が容器空間を消費するものの、吸着によってガス分子間距離を縮小する効果がそれ以上に大きいため、ガスの充填密度を高くすることができる。図-1に、吸着貯蔵のイメージを示す。

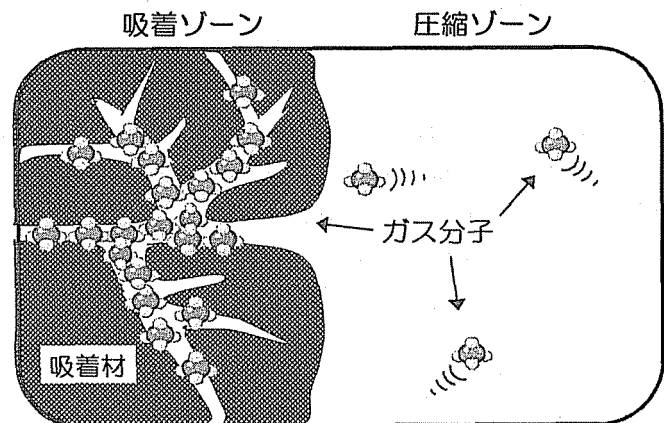


図-1 吸着貯蔵のイメージ

3. 実験項目

- (1) PCT特性 (予備実験)
- (2) 充填圧力による影響
- (3) 温度による影響
- (4) 水分の影響
- (5) 微量成分の影響
- (6) 放出ガス流量の影響
- (7) 繰り返し運転
- (8) 最適吸着剤の検討

4. 実験結果

(1) PCT特性 (予備実験)

パイロット実験に先立ち、メタン65%、二酸化炭素35%の混合ガスを用いて、PCT特性を調査した。予備実験に使用した吸着剤の仕様を表-1に、実験結果を図-2に示す。なお、図-2における「吸着貯蔵倍率」とは、標準状態のガス体積を1とした体積倍率である。また、実験方法は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。

*1: 月島機械 (株)、*2: 日本上下水道設計 (株)、*3: (財) 下水道新技術推進機構、
*4: 鶴岡市下水道課、*5: 建設省 土木研究所 下水道部 汚泥研究室 (平成12年度当時)

この予備実験では、活性炭（吸着剤A、B）の貯蔵倍率が、圧縮貯蔵を大きく上回り、なかでも吸着剤Aがもっとも大きな倍率を示した。

吸着剤Cは、賦活されていなかったため、吸着に有効な細孔が発達していなかったと考えられる。

この実験において、よい成績を示した吸着剤Aを、パイロット実験装置の圧力容器に充填し、これ以降の実験を行った。

(2) 充填圧力による影響

鶴岡市浄化センター敷地内で、脱硫した消化ガスの提供を受け、これ以降の実験に使用した。

充填圧力が0.3、0.5、0.7MPa(A)の時の貯蔵倍率を調査した。図-3に、充填圧力0.7MPa(A)の実験結果と対応する予備実験結果を示す。また、表-2に充填圧力と貯蔵倍率の関係を示す。

充填圧力0.7MPa(A)の場合、一回の充填操作によって貯蔵倍率は約20倍となり（図-3①）、さらに一晩放置すると圧力容器内の圧力が低下し、さらに消化ガスを充填することができた（同②）。

充填が進むにつれ、吸着剤温度が上昇し、一晩放置することで、吸着剤の温度が低下して、吸着が促進された様子がうかがわれた。

(3) 温度による影響

吸着剤温度の変化が、貯蔵倍率に影響を与えていると考えられたため、予備実験と同じ装置を用いて、温度条件の異なるPCT特性を調査した。温度条件は、①5℃一定、②15℃一定、③35℃一定とした。実験結果を図-4に示す。

実験結果より、吸着剤温度が貯蔵能力に大きな影響を与えることが確認された。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。よって、吸着貯蔵量の観点からは充填時には吸着剤温度を低く、放出時には高くしておくことが好ましいことが分かる。

しかし、パイロット実験装置や実設備においては、予備実験のように圧力容器内の吸着剤温度を維持することが非常に困難である。ここで、パイロット実験装置における充填・放出時の吸着剤温度変化（充填圧力0.7MPa）を、図-5と図-6に示す。

パイロット実験装置では、吸着剤温度を測定するために、圧力容器内の4箇所（中心部の上下＝内・上／内・外、壁面近傍の上下＝外・上／外・下）に温度計を設置している。圧力容器を保

表-1 予備試験に用いた吸着剤の仕様

項目	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	0.572	0.009

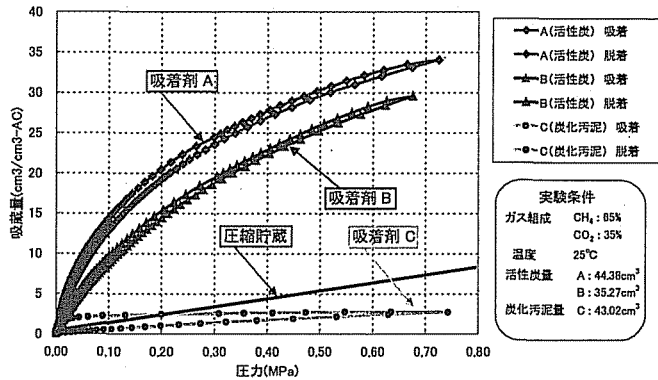


図-2 各吸着剤の吸着性能曲線

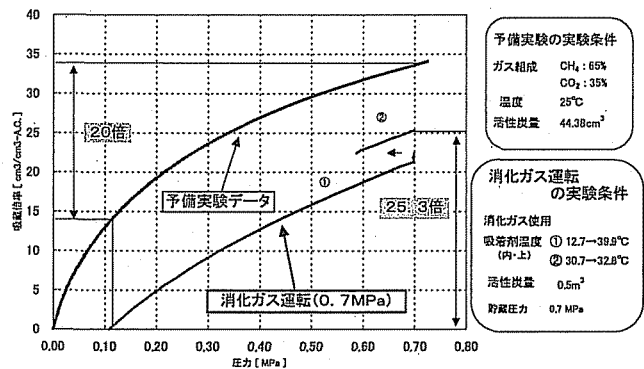


図-3 充填圧力と吸着貯蔵倍率の関係(0.7MPa)

表-2 充填圧力と貯蔵倍率の関係

充填圧力	貯蔵倍率	貯蔵倍率 (一晩放置後再充填)
0.3MPa(A)	約9倍	約1.2倍
0.5MPa(A)	約1.5倍	約2.0倍
0.7MPa(A)	約2.1倍	約2.5倍
ガス組成	CH ₄ : 60% CO ₂ : 37% H ₂ S: 0.1ppm	

温していないため、図-5では外気温の影響が見受けられる。すなわち、充填時に吸着剤温度が上昇するものの、外側から外気温によって冷やされている。また、放出時には、吸着熱と同量のエネルギーを必要とするため、電気ヒーターで加温することによって圧力容器から放熱した分の熱を補った。よって図-6では、壁面温度の影響から、外側の吸着剤温度が高くなっている。

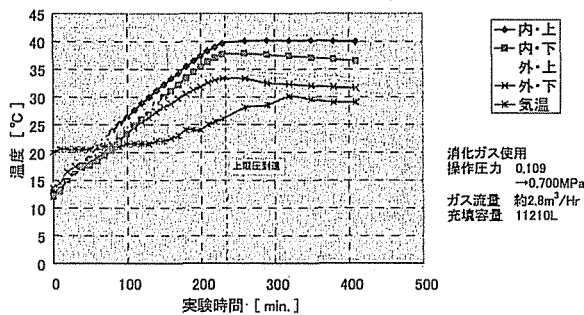


図-5 吸着剤温度の挙動 (充填時)

充填圧力の異なる実験を繰り返し、得られたデータから、充填終了時の貯蔵倍率と吸着剤温度の変化量との関係をプロットしたものを図-7に示す。なお、吸着剤温度のデータは、外部温度の影響を最も受けにくい「内・上」のものを用いた。

この結果から、貯蔵倍率と吸着剤温度の変化量には一次関数の関係にあり、任意の貯蔵倍率における温度変化量をあらかじめ予測することが可能であることが分かった。

(4) 水分の影響

(a) 水蒸気の影響

水蒸気は炭化水素類に比べて活性炭に吸着し難いため、充填操作中は消化ガスに含まれる水蒸気が圧力容器の空隙に濃縮される現象が起こる。そこで、水蒸気が吸着貯蔵に与える影響を調査するため、①圧送する消化ガスをあらかじめ除湿器で乾燥させた場合 (通常運転)、②除湿器を用いない場合 (除湿器 OFF)、③圧力容器内に濃縮された水蒸気を除湿器に環流させた場合 (循環ライン) の3通りについて、貯蔵倍率を測定した。

実験結果を図-8に示す。3条件のいずれも同様の結果を示すことから、水蒸気はその濃度にかかわらず、吸着貯蔵に影響を与えないことが判明した。

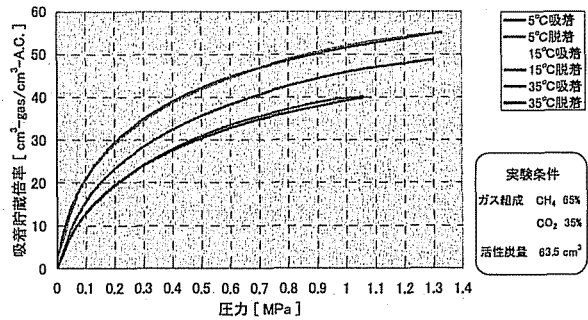


図-4 温度条件の異なる吸着貯蔵倍率

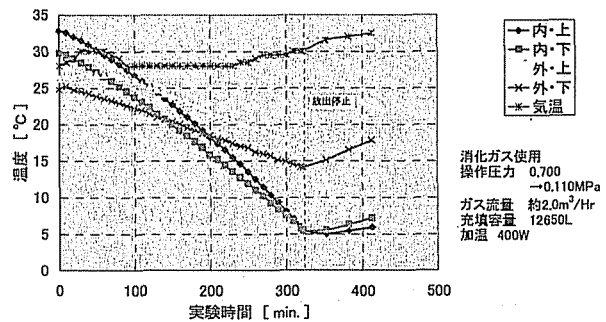


図-6 吸着剤温度の挙動 (放出時)

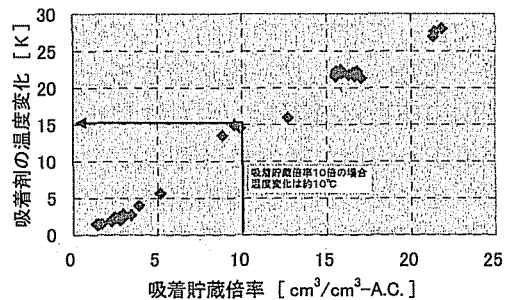


図-7 貯蔵倍率と吸着剤温度の変化量

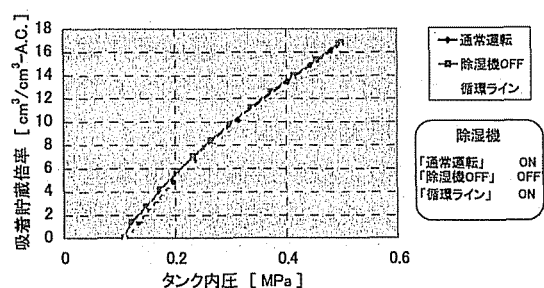


図-8 水蒸気濃度による影響

(b) 結露水の影響

圧力容器内で結露が発生した場合、吸着剤の表面が水が覆い、貯蔵能力を低下させることが予想された。そこで、圧力容器内で故意に結露を発生させ、その状態で充填操作を行い、貯蔵倍率の測定を行った。

実験結果を図-9に示す。結露なしの通常運転では16.7倍であるのに対し、結露ありの条件では14.6倍と、約一割の能力低下が認められた。よって、圧力容器内で結露をおこさない対策が必要であると考えられる。

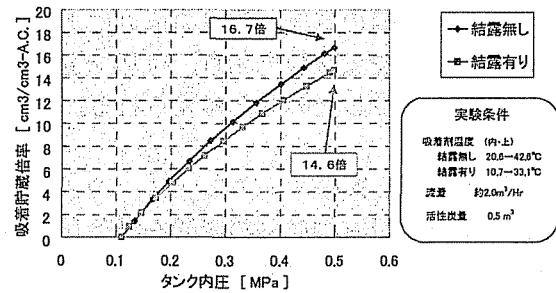


図-9 結露の有無による影響

(5) 微量成分の影響

(a) 硫化水素の影響

実験に使用した消化ガスは、脱硫されたものを用いたため、硫化水素濃度が0.1ppm程度であった。低濃度のため、その影響を調査することはできなかったが、ガス圧縮機などの周辺機器への影響を考慮すれば、可能な限りの脱硫が好ましいと思われる。

(b) 微量有機成分の影響

消化ガスには、メタンより重い炭化水素類を中心とする有機成分が僅かに含まれている。これらの物質は一般にメタン、二酸化炭素より活性炭に対する親和性が高いことから、それらの物質による消化ガスの吸着阻害が懸念されたので、それらの除去を目的とする処理を試みた。

実験結果を表-3に示す。なお、測定にはガスマスを使用し、雑多な有機炭素類を定量するために、トルエン換算値を用いた。吸着貯蔵用活性炭による吸着除去が最も効果的であることから、貯蔵容器の前に吸着除去装置を設置することが有効であると考えられる。

表-3 前処理の効果

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

(6) 放出ガス流量の影響

消化ガスの主成分であるメタンと二酸化炭素とでは、同一の吸着剤に対する吸脱着速度が異なるため、放出ガス中の成分比が変化すると予想された。成分比の変化はガスの発熱量の変化を意味しており、大きな変動はガスの利用設備に悪影響を与える恐れがある。よって、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する実験を行った。

表-4に実験条件を、図-10に結果を示す。放出開始直後にはメタン濃度が高く、終了直前には低くなる現象が見て取れる。しかし、変動幅が充填ガスに対して±5ポイントであること、変動幅が流量に依存しないことなどから、放出

表-4 ガス放出実験条件

項目	ケース1	ケース2	ケース3	ケース4
充填圧力	0.5MPa(A)			
ガス流量	1.5m ³ /h	2.5m ³ /h	3.5m ³ /h	
使用ガス	水分、有機炭素類除去後の消化ガス			
加温	無し	有り (電気ヒーター)		

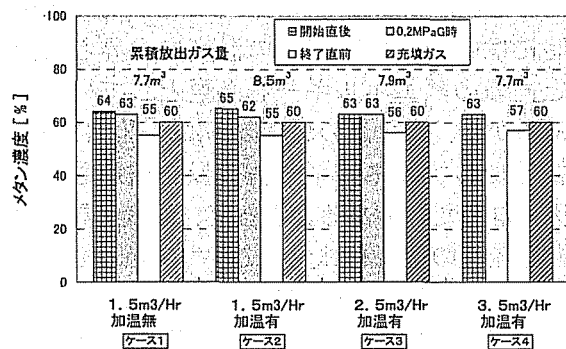


図-10 ガス流量がメタン濃度を与える影響

ガス流量によるメタン濃度への影響は軽微だといえる。

しかし、加温の有無、流量の違いによる累積放出ガス量の差が見受けられる。流量の増加は実験時間の短縮を意味しており、付加できる熱エネルギーが減少してしまったことから、放出できるガス量も減少したのだと考えられる。

(7) 繰り返し運転

結露水と微量有機成分の影響を排除した条件で、充填と放出を繰り返す運転を約50回行ったが、貯蔵倍率の顕著な低下は見られなかった。このことから、今までで考慮された影響因子を除去すれば、吸着剤の性能を長期間、維持することができると推測される。

(8) 最適吸着剤の検討

これまでの実験に使用した吸着剤A以外に、吸着剤D、Eをパイロット実験に使用して、最適吸着剤の検討に必要な因子を調査した。表-5に使用した吸着剤の仕様を示す。これらの吸着剤は、吸着剤Aと同様に、消化ガスの主成分であるメタンに対する吸着能力の大きいことが既に知られている市販品である。

表-5 吸着剤の仕様

項目	吸着剤A	吸着剤D	吸着剤E
材質	活性炭		
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]	1056	1207	1121
細孔容積[ml/g]	0.465	0.541	0.465

図-11に各吸着剤の貯蔵倍率を示す。3種類とも、20倍を越える能力を有していることが確認できた。よって、本研究によって「消化ガスの吸着貯蔵倍率20倍」を確保する技術が得られたと言える。

図-12に、各吸着剤の貯蔵倍率に対する温度変化量を示す。図に示す一回帰曲線の傾きが小さいほど熱容量が大きいことを意味している。また、熱容量が大きいことは、同じ量のガスを貯蔵しても温度上昇が小さくなり、温度上昇による貯蔵容量の減少を最小限に抑えられることを意味している。

これまでの実験から、ガスの吸脱着に伴う吸着剤温度の変化が、貯蔵容量に対して悪影響を与えることが判明している。しかし、ガスの脱着時には吸着時に吸着剤の温度を上昇させたのと同量の熱エネルギーを必要としているのであるから、吸着剤の温度制御は、闇雲に設備を複雑にしてエネルギー消費量を増加させる原因になるだけである。よって、温度上昇による貯蔵容量の低下を甘受して、ガスとともに吸着熱を貯蔵する構造にすることが好ましい。

そこで、吸着剤の選定においては、その熱容量を重要視することが必要だと考えられる。

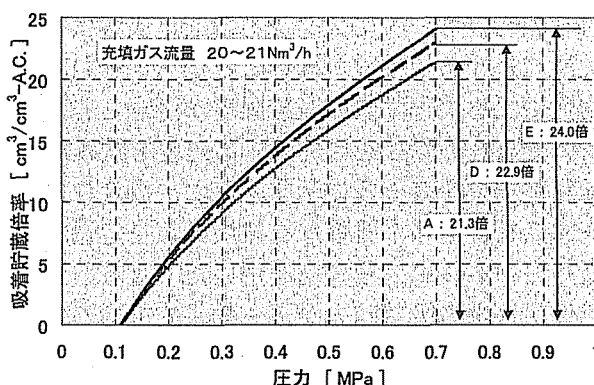


図-11 各吸着剤の貯蔵倍率

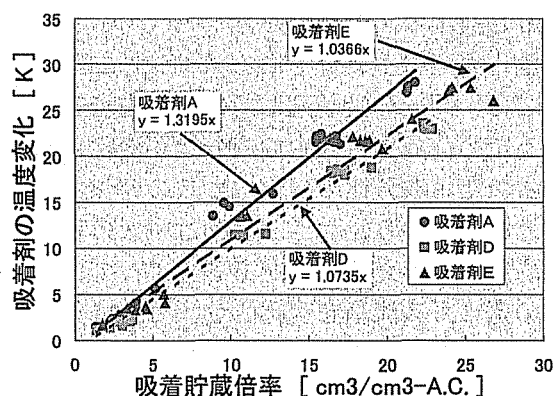


図-12 各吸着剤の熱容量の比較

5. 基本計画

パイロット実験で得られた結果から、下記のようなシステムを考案した。図-13にシステムの概略フローを、表-6に各機器の機能を示す。

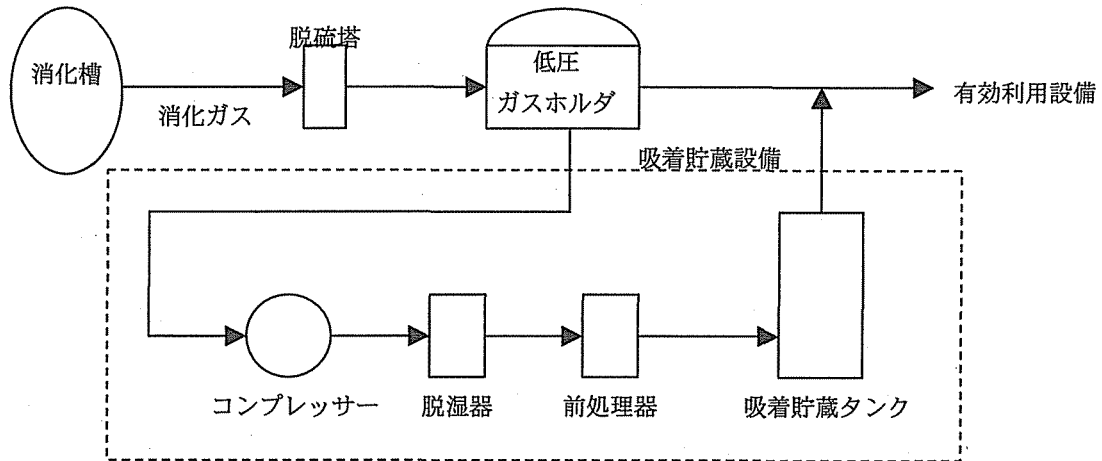


図-13 吸着貯蔵設備の概略フロー

表-6 各機器の機能

機器	機能
コンプレッサー	消化ガスを貯蔵圧力まで圧縮する。 付属のアフタークーラーによって凝縮水を除去する。
脱湿器	ミストおよび水蒸気を除去する。 水蒸気の除去は後段で結露をおこさない程度でよい。
前処理器	吸着剤を充填し、メタン、二酸化炭素以外の有機成分を吸着除去する。 吸着剤は使い捨てとなる。
吸着貯蔵タンク	吸着剤を充填し、消化ガスを吸着貯蔵する。 外壁を保温し、脱着時に必要な熱エネルギーも貯蔵する。

6. 今後の課題

パイロット実験によって、実設備の設計に必要なデータを得ることができた。

今後は、実設備の設計、建設、運転を通して、本研究をさらに発展させるとともに、マイクロガスタービンやメタン富化などの新技術と吸着貯蔵技術の融合を中心に、未利用エネルギーの更なる有効利用を目指して研究を続けたいと考えている。