

高圧水吸収法による消化ガスの精製と 天然ガス自動車燃料としての活用

Upgrading of Digester Gas with Pressurized Water Absorption Technology and Use as Vehicle Fuel



技術開発本部
プロセス技術開発部廃棄物処理室
宮 本 博 司
Hiroshi Miyamoto
技術本部
水処理第一技術部技術室
豊 久 志 朗
Shiro Toyohisa
小 山 忠 志
Tadashi Koyama

下水汚泥消化ガスを高圧水吸収法をもちいて精製することにより、メタン濃度98 %への濃縮と、微量不純物である硫化水素およびシロキサン除去が同時に可能であり、天然ガスなみの高品質なガスがえられることを実証した。また、本実証設備で精製したガスの天然ガス自動車の燃料としての適用性を試験した結果、排出ガスおよび出力性能は都市ガスの場合と同等であることを確認した。

With the water scrubber technology at an elevated pressure it was demonstrated that biogas from anaerobic digestion of sewage sludge was upgraded to natural gas quality; methane content increased from 59.9 % to 98.2 % and hydrogen sulphide decreased from 330 ppm to less than 0.1 ppm. Moreover, siloxane was removed to less than $5\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$. The upgraded biogas was used for testing as fuel of a natural gas vehicle designed to use city gas. The emission and power of the natural gas vehicle using upgraded biogas was approximately same as those of city gas.

Key Words :

下 水 汚 泥
消 化 ガ ス
精 製
高 圧 水 吸 収 法
シ ロ キ サ ン
天 然 ガ ス 自 動 車

Sewage sludge
Digester gas
Upgrading
Pressurized water absorption technology
Siloxane
Natural gas vehicle

ま え が き

下水道は公共用水域の水質保全に大きな役割を果たしている一方で、下水処理においては多くの電力を消費しており、国内の総消費電力の約0.6 %を占めている。そのため、下水道における温室効果ガスの排出抑制を積極的に推進することが求められており、なかでも、未利用エネルギーである消化ガスの有効利用は、有効な手段のひとつと考えられている。¹⁾

消化ガスとは、排水の浄化にともなって発生する汚泥を嫌気性発酵、いわゆるメタン発酵によって減量化する過程で発生する可燃性ガスで、メタンと二酸化炭素を主成分としている。下水汚泥由来の消化

ガスはカーボンニュートラル、すなわち大気中の二酸化炭素量を増加させないという特性を有しており、すでに一部の下水処理場では、ガスエンジン、燃料電池等のコージェネレーション機器の燃料として利用されている。しかし、都市ガスとくらべて発熱量が低く、また、シロキサンなどの不純物の除去が十分でないと、機器に損傷や劣化を引き起こすことが知られている。²⁾ そのため、多くの処理場では、嫌気性発酵槽（消化タンク）加温用ボイラの燃料として利用されるほかは、余剰ガスとして有効利用されことなく焼却処理されている。

そこで、消化ガスの有効利用用途の拡大に資する

ことを目的に、消化ガスを天然ガスなみの高品質な性状に精製する実証設備の実ガスによる運転をおこなうとともに、実際に精製されたガスの天然ガス自動車の燃料としての適用性を調査した。

1. 消化ガス精製装置実証運転

1.1 実証設備

神戸市東灘処理場（東水環境センター）に設置した実証設備の全景を写真1に、フローシートを図1に示す。消化ガスの精製方法は高压水吸収法であり、メタンの水への溶解度が二酸化炭素や硫化水素にくらべて小さく、圧力を上げるほど溶解度の差が拡大する原理を利用して、二酸化炭素と硫化水素を水に吸収させて分離するもので、吸収水には下水処理場で豊富に利用可能な処理水を利用している。

既設消化ガス配管から分岐した脱硫前または脱硫



写真1 実証設備全景

後の消化ガスは、ミストセパレータを通過した後、2段の消化ガス圧縮機によって0.9 MPa（ゲージ圧、以下同様）まで圧縮される。昇圧された消化ガスは、冷却器で圧縮熱が除去された後、吸収塔に下部から供給される。一方、吸収塔の上部からは、給水ポンプで昇圧された処理水（砂ろ過水）が注入される。吸収塔内部には高い気液接触効率を確保するために充てん材が詰められており、消化ガスが吸収塔内を上昇する間に、水への溶解度の差により二酸化炭素および硫化水素が優先的に水に吸収され、吸収塔頂部からは、メタン濃度98%に濃縮されたガスが取出される。この精製ガスは、圧縮天然ガス自動車の燃料容器の充てん圧力である19.6 MPaにおいても結露しないように、大気圧における露点が -70°C 程度以下となるよう水分が除去された後、天然ガス自動車への充てん設備に送られている。また、吸収塔底部から抜出された二酸化炭素等を吸収した水は、減圧タンクにて0.3 MPa程度まで減圧し、水にわずかに溶けているメタンを回収して消化ガス圧縮機の間段に戻した後、水処理設備に返流している。なお、本実証設備の消化ガス定格処理能力は $80\text{ m}^3/\text{h}$ であり、仕様は表1に示すとおりである。

表1 消化ガス精製装置仕様

項 目	内 容
精製方式	高压水吸収法
水供給方式	一過式
消化ガス定格処理能力	$80\text{ m}^3/\text{h}$
吸収塔圧力	0.9 MPa（第二種圧力容器）
吸収塔寸法	内径400 mm×高さ14 m
電動機定格動力	約45 kW
除湿方式	PSA 方式（2塔式）
除湿器吸着材	モレキュラーシーブ

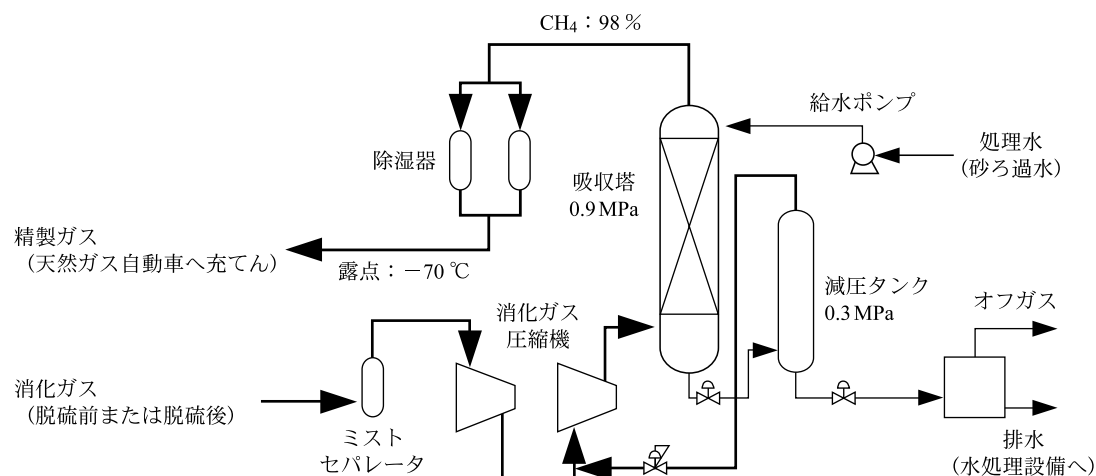


図1 消化ガス精製装置実証設備フロー

表2 ガス分析結果

		消化ガス (脱硫前)	精製ガス
CH ₄	%	59.9	98.2
CO ₂	%	37.0	0.6
O ₂	%	0.4	0.2
N ₂	%	0.8	1.0
H ₂ S	ppm	330	<0.1
高位発熱量 (計算値)	MJ/m ³ _N kcal/m ³ _N	23.9 5 720	39.2 9 370

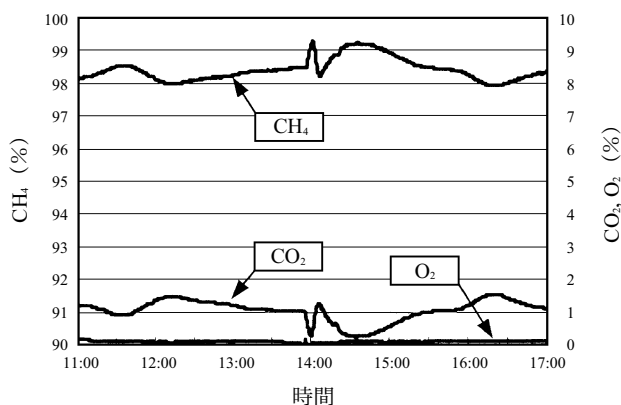


図2 連続分析計による精製ガス性状

1.2 運転結果

実証設備は2004年11月に運転を開始し、当初は脱硫後の消化ガスで運転をおこなった。2005年1月下旬からは、脱硫前の消化ガスに切替えて運転を継続している。

(1) 消化ガス精製装置実証運転結果

脱硫前のガスで実証設備を定格運転した場合の、消化ガスおよび精製ガスの分析結果を表2に示す。この表に示すとおり、脱硫前の消化ガスについて、メタンが98%と高濃度に濃縮できていると同時に、硫化水素も0.1 ppm未満まで除去できている。また、精製ガスの高位発熱量は39.2 MJ/m³_Nであり、これらの値から算出すると、ウォッペ指数は52.1、燃焼速度は35.7であり、ガスグループで12 Aに分類されるガスであることがわかる。

連続分析計で測定した精製ガス成分の経時変化を図2に示す。この図から、精製ガスの性状は、長時間にわたって安定していることがわかる。なお、除湿器がPSA方式のため、運転側と再生側が切替わる時間帯に、グラフの中央部にみられるような若干の変動はあるものの、全般的にゆるやかに変動するだけで、メタン濃度の変動幅は1%程度に収まっている。

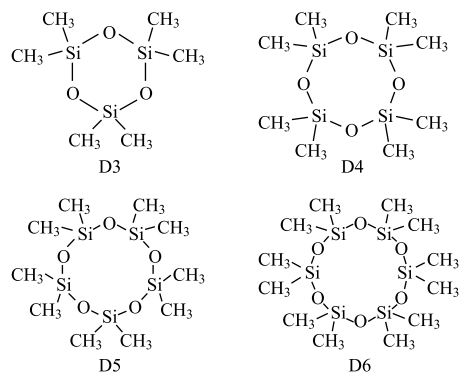


図3 シロキサン構造式

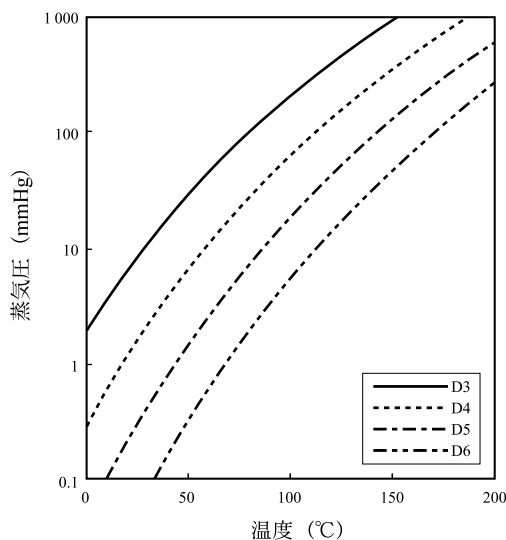


図4 シロキサン蒸気圧

この分析をおこなった際の水温は21℃で、水使用量は20 m³/hであり、そのうち冷却水が3 m³/hであるので、吸収塔への供給水量は17 m³/hであった。単位処理ガス量あたりの水使用量は0.25 m³/m³_Nであり、吸収塔を0.9 MPaという高压で運転することにより、比較的少ない水量で精製が可能になっていることがわかる。また、使用水量が少ないため、処理水中の溶存ガスの精製ガスへの移行量が少なく、このことも高いメタン濃度まで濃縮できている要因のひとつと考えられる。

(2) シロキサン除去結果

下水汚泥消化ガスは、微量不純物としてシロキサンを含んでおり、とくに重合度3から6の環状の重合体が多いことが知られている。³⁾ すなわち、重合度3のヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)、重合度4のオクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)、重合度5のデカメチルシクロペンタシロキサン(D5)、および重合度6のドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)の4種類であり、これらの構造式を図3に示す。これらのシロキサンは、図4に

示すとおり比較的高い蒸気圧を有するため、⁴⁾ シャンプー・リンス等に由来して下水に流入したものの一部が、消化処理の過程で揮散し、消化ガス中に移行している。

これらのシロキサンは水に難溶性であり、スクラバーで水に吸収させて除去するのは従来困難とされてきた。³⁾ そこで、吸収塔を高压で運転することにより、シロキサンを凝縮させて除去できないかと考え、吸収塔の圧力を変化させてシロキサンの挙動を調査した。図5にD3～D6の各物質ごとおよびそれらの総量のシロキサン除去率を示す。なお、このときの吸収塔入口濃度は、D3～D6の総量で12.6～14.5 mg/m³_Nであった。この図から、重合度が大きい物質ほど、また、圧力が高いほど、除去率が高くなっていることがわかる。このことから、圧力が高いほど、また、蒸気圧の関係から重合度が大きい物質ほど、吸収塔内で凝縮しやすく、液滴となったシロキサンが塔内を流下する水と衝突して水とともに落下し、吸収塔下部から排出されていると考えられる。吸収塔圧力0.9 MPaにおいては、D3は低い除去率にとどまっているものの、D4～D6でシロキサン総量の99 %以上を占めているので、シロキサン総量では98 %と高い除去率が確保できている。なお、吸収塔出口においてごくわずかに残存しているシロキサンについては、除湿器において吸着除去されており、精製装置出口においては、D3～D6の4種類とも、今回の分析の定量下限値である5 μg/m³_N未満となっている。

シロキサンの除去についてはすでに吸着方式の有効性が確認されているが、⁵⁾ 今回の実証設備で採用した高压水吸収法の場合、0.9 MPaで運転することにより、吸着材の交換時期の影響を受けることなく、安定した除去性能が確保できると考えられる。また、メタン濃縮と同一の工程で除去できるので、専用の

シロキサン除去装置が不要となる。

2. 天然ガス自動車燃料への適用

2.1 天然ガス自動車

圧縮天然ガス自動車（CNG車）は天然ガスを燃料とする低公害車であり、2005年3月末現在、国内で約2万4千台が普及している。⁶⁾ 燃料である天然ガスは、小型充てん装置あるいは全国約280ヶ所の天然ガススタンドにおいて、気体のまま20 MPaに圧縮して自動車に搭載されたガス容器に充てんすることができる。国内における天然ガス自動車は、天然ガスとして都市ガス13A向けに調整されて出荷されているため、今回の実証設備で精製した12Aに相当するガスが、既存の天然ガス自動車の燃料として利用できるかについての確認をおこなった。

2.2 試験結果

天然ガス自動車燃料としての適用性を調査するため、自動車検査機関において排出ガスおよび動力試験を実施した。試験に使用した車両は総排気量12.088 Lの日産ディーゼル製大型バスであり、排出ガスの適合レベルは平成7年技術指針値である。

試験には4種類のガスを供給した。精製ガス、精製ガス75 % + 都市ガス25 %の混合ガス、精製ガス50 % + 都市ガス50 %の混合ガス、および都市ガスであり、都市ガスには大阪ガス13Aを使用した。各燃料の切替を短時間で確実にこなうため、自動車に搭載されている燃料容器は使用せず、各供試ガスを充てんした容器からエンジンまで直接配管で接続し、燃料の切替をバルブでおこなった。なお、試験の実施にあたって、試験車両の精製ガス向けの調整は、一切おこなっていない。

(1) 排出ガス

図6に示すとおり、技術指針で規定された試験モードであるG13モードにおける排出ガスは、精製ガスと都市ガスのいずれの場合についても、試験車両

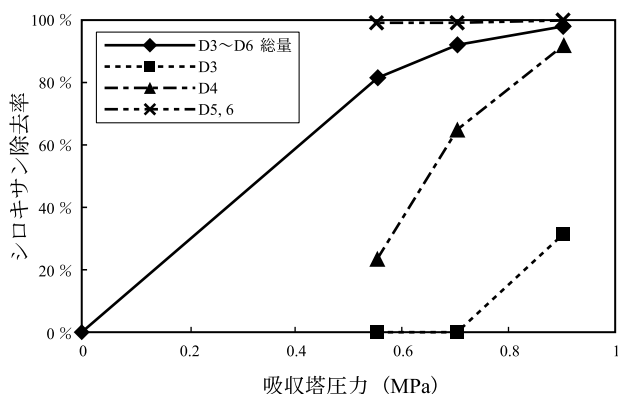


図5 吸収塔におけるシロキサン除去率

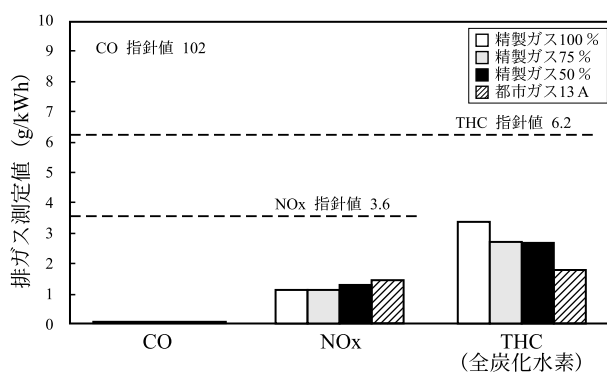


図6 排出ガス試験結果

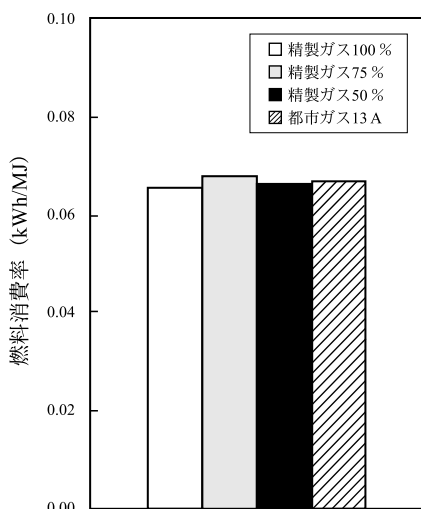


図7 燃料消費率試験結果



写真2 CNGバス 試験走行

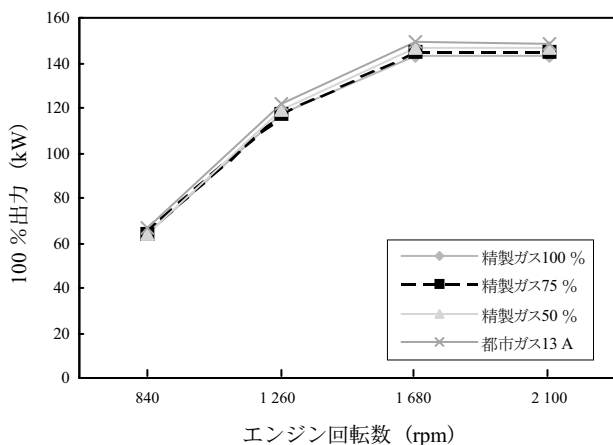


図8 出力試験結果

に対応した平成7年技術指針値を下回る良好な値であった。

(2) 燃料消費率

G13モードにおける二酸化炭素排出値から燃料消費率を算出した。発熱量あたりの燃料消費率は、図7に示すとおり、精製ガスと都市ガスの場合とでは、有意差はみられなかった。

(3) 出力

今回の試験で使用した車の燃料供給方式はミキサー方式であり、燃焼空気流量に応じて絞り（ベンチュリ）で発生する負圧によって燃料ガスが引き出される、シンプルな構造のものであった。そのため、精製ガスの場合に、燃料供給量の制御が適切におこなわれて都市ガスと同等の出力がえられるかを確認するために、出力試験を実施した。

精製ガスは都市ガス13Aにくらべて発熱量が15%程度低いにもかかわらず、図8に示すとおり、出

力の差は最大でも5%程度しかみられなかった。これは、排ガスO₂センサーによって、空燃比が一定となるようにエンジンへの燃料供給量が良好に制御できた、すなわち、発熱量が低い分を供給量の増加によって補うことができたことを示している。燃料性状が都市ガス13Aと大きく異なる場合、制御可能範囲から外れることが考えられたが、今回、精製ガスが天然ガスなみの高いメタン濃度まで濃縮されており、都市ガス13Aとの性状の差が小さかったため、良好な燃料制御性を維持することができたと考えられる。このことから、今回の実証設備で精製されたガスであれば、既存の天然ガス自動車において、熱量調整をしなくても排出ガスおよび走行性能は都市ガス13Aと同等であることが確認できた。なお、最新型の車においては、電子制御式の燃料噴射方式が採用されており、今回の試験車両で採用されていたミキサー方式よりも、燃料性状に対応してきめ細やかに燃料ガス量を制御することが可能となっている。

2.3 試験走行

自動車検査機関における試験によって、本実証設備で精製されたガスを燃料とした場合の排出ガスが技術指針値を満足するとともに、都市ガスと同等の出力がえられることを確認したので、実際に公道での試験走行をおこなった。写真2は大型バスでの試験走行の状況であり、精製ガスが既存のCNG車の燃料として活用できることを実証することができた。

むすび

高圧水吸収法による吸収塔圧力0.9 MPaでの消化ガス精製装置の実証運転結果から、メタン濃度98%のガスが安定して精製できることを確認するとと

もに、硫化水素およびシロキサンの除去がメタン濃縮と同時に可能であることを明らかにした。また、自動車検査機関における試験によって、本実証設備で精製したガスを既存の天然ガス自動車の燃料として使用した場合の排出ガスおよび出力性能は、都市ガスの場合と同等であることを確認した。さらに、精製ガスはシロキサン等の不純物を含まないことから、ガスエンジン等のコージェネレーション機器の燃料として使用すれば、通常の消化ガスを燃料とした場合と比較して、発電・熱回収効率の向上と維持管理費の低減が期待できる。

最後に、本実証実験を共同研究として進めるにあたり、多大なご助言、ご協力をいただいた神戸市建設局下水道河川部、東水環境センターの関係各位に、深く感謝の意を表します。

[参考文献]

- 1) (社)日本下水道協会：下水道における地球温暖化防止実行計画策定の手引き (1999)
- 2) G.R. Herdin, F.Gruber, R.Kuffmeier, A.Brandt: ASME 2000 Spring technical conference, Solutions for Siloxane Problems in Gas Engines Utilizing Landfill and Sewage Gas (2000).
- 3) 山田昭捷・竹尾義久・柴田康平：シロキサンに着目した脱硝・脱臭触媒の劣化，下水道協会誌，Vol.32，No.389 (1995)，pp.76-88
- 4) D.F. Wilcock: Vapor Pressure-Viscosity Relations in Methylpolysiloxanes, J. Am. Chem. Soc., Vol.68 (1946), pp.691-696.
- 5) 伴浩之・宮本博司・立石雅孝・佐々木理・岡田和人・古谷敦志：下水汚泥消化ガスコージェネレーションシステム，R & D 神戸製鋼技報，Vol.53，No.2 (2003)，pp.51-54
- 6) (社)日本ガス協会ウェブサイト，
<http://www.gas.or.jp/default.html>