# Sumitomo Heavy Industries Technical Review



Mar.2022 No.206 ISSN 0387-1304



環境・エネルギー技術特集

Special Issue for Environment and Energy Technology

# 住友重機械技報 No. 206 2022

「環境・エネルギー技術特集」の発行に当たって 巻頭言 小島英嗣 環境・エネルギー技術特集 論文・報告 流動床生物膜処理システム エアロインパクト 松﨑祐子 スマフロプラス (SMF-P01) による効率的な水道水質管理 畑中 總 5 嫌気処理排水からのエネルギー回収技術 清川達則, 中條晃伸 9 二酸化炭素を含む合成ガスからの液状炭化水素合成 13 鈴木 崇,中條晃伸,牛木龍二,黒岩広樹 酸化カルシウムを用いた化学蓄熱技術の開発 西村宗樹, 平田一弘, 中條晃伸 17 技 術 解 説 液化空気エネルギー貯蔵(LAES)技術の紹介 伊藤一芳 23 IZANA™(プラント運用支援システム)の開発 藤井大也, 渡邊建聖, 青木七海 25 カーボンリサイクル技術 27 立川彩子, 中條晃伸

# No. **206** 2022

# **Sumitomo Heavy Industries Technical Review**

Message for "S	pecial Issue for Environment and Energy Technology" Eiji KOJIMA	
Special Issue	for Environment and Energy Technology	
T/PAPERS	"AERO-IMPACT", Moving Bed Biofilm Reactor System  Yuko MATSUZAKI	1
	Efficient Quality Management for Tap Water by SMAFLO-PLUS (Model SMF-P01)  Satoshi HATANAKA	5
	Energy Recovery Technology from Anaerobic Treated Wastewater  Tatsunori KIYOKAWA, Terunobu NAKAJYO	ę
	Preliminary Attempt to Synthesize Liquefied Hydrocarbons from Syngas Containing Carbon Dioxide  Takashi SUZUKI, Terunobu NAKAJYO, Ryuji USHIKI, Hiroki KUROIWA	13
	Development of Thermochemical Heat Storage Technology Using Calcium Oxide  Motoki NISHIMURA, Kazuhiro HIRATA, Terunobu NAKAJYO	17
T/INVITATIONS	Introduction of Liquid Air Energy Storage System  Kazuyoshi ITO	23
	Development of IZANA <sup>TM</sup> (Plant Operation Support System)  Hirotada FUJII, Takemi WATANABE, Nanami AOKI	25
	Carbon Recycle Technologies	27

# 「環境・エネルギー技術特集」の発行に当たって



# 取 解 役 小 島 英 嗣

住友グループの源流は四国・別紙銅山における銅の採掘にあります。その銅精錬による煙害に対処することを目的として、瀬戸内海「四阪島」に精錬所を移し、明治時代末期から大正にかけて、大気汚染防止の技術をもって亜硫酸ガスによる煙害を克服した歴史に、住友グループの環境技術への取組み姿勢が拝察されます。それから大きく時が経過しますが、当社単独では1960年代後半に、廃水処理技術や大気汚染防止技術の開発に着手しています。時代背景としては、高度経済成長によりもたらされた公害問題へ対処することが大きな社会課題でした。時代は変われども、環境技術が解決を目指すのは、長きにわたって環境汚染への対処でした。

ところが、今日での環境問題は地球温暖化による気候変動であり、その主要因とされる 温暖化効果ガスの排出削減が世界的視野での最重点課題になりました。また、その温暖化 効果ガスの代表格である二酸化炭素の排出に対して、逆に何らかの形式で吸収に相当する 効果を合わせて全体の排出量をプラスマイナスゼロにする「カーボンニュートラル」とい う概念が生まれました。もはや、この言葉をメディアで見聞きしない日はないほど世界の 大きな潮流になっており、経済活動を行ううえで不可避な考え方になりました。

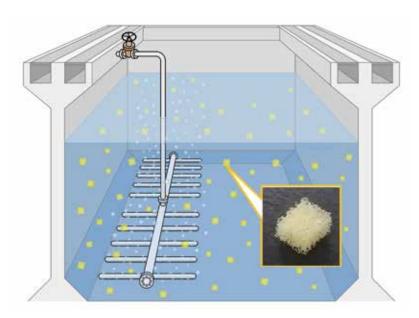
地球温暖化防止の必要性は、エネルギー供給のあり方にも大きな変化を与えています。 石炭に代表される化石燃料による火力発電方式は地球からの退場を迫られています。すで に新設される電源のうち、約7割が太陽電池や風力発電に代表される再生可能エネルギー 電源になりました。それらは自然エネルギー由来ですので、いわゆる不安定電源であり、 それだけでは安定した電力ネットワークは構成できません。調整力をどのように組み込む かの検討も今後大きな課題になります。

当社は、従来の環境汚染防止技術としての廃水処理や大気汚染防止装置、またバイオマス発電などの特長ある発電設備を提供する一方で、カーボンニュートラルに資する技術開発も進めています。後者の技術がカーボンニュートラルとしての効果をもたらすには、ほかの技術や設備と組み合わせた大きな枠組みでのシステム化や運用が必要になります。本特集にて当社が携わるいくつかの技術や活動の一端を紹介させていただきますが、これを契機に他社あるいは関係機関との新たな協力関係に発展することを願ってやみません。

# 流動床生物膜処理システムエアロインパクト

"AERO-IMPACT", Moving Bed Biofilm Reactor System

●松 﨑 祐 子\* Yuko MATSUZAKI



流動床生物膜処理方式 Moving bed biofilm reactor system

本報では、スポンジ担体を用いた流動床生物膜処理方式(MBBR)「エアロインパクト」を紹介する。流動床生物膜処理方式は、担体に付着した生物膜により効率的に排水を処理するものである。汚泥の返送が不要で管理が容易、高負荷運転が可能で装置の設置スペースが小さいといったメリットがあり、これまで広く採用されてきた標準活性汚泥法の代替技術として注目されている。

MBBRの排水処理性能を確認すべく合成排水を用いて 行ったラボ試験では、BOD\*<sup>1</sup>容積負荷\*<sup>2</sup>2.5 kg/(m<sup>3</sup>·d) 以上の高負荷運転で、安定した処理水質を達成した。 This paper introduces "AERO-IMPACT", Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR) system. MBBR is an effective wastewater treatment process utilizing sponge biofilm carriers. It requires small footprint because of high loading treatment, and less operation since it does not need sludge recycle. Due to these advantages, MBBR has attracted attention as alternative technology to conventional activated sludge process.

Laboratory test using synthetic wastewater illustrated its stable wastewater treatment performance at high volumetric BOD load exceeding 2.5 kgBOD/(m³·d).

# 1 まえがき

1

近年,排水処理設備の老朽化に伴い,既存設備の延命化や 機能向上が求められている。

有機性排水を生物処理する方式としては、微生物のフロック (活性汚泥)により排水中の有機物を処理する標準活性汚泥 法がこれまで広く採用されてきた。しかし、曝気槽のBOD容積負荷が通常 $1.0\,\mathrm{kg/(m^3\cdot d)}$ 前後、沈殿槽の水面積負荷 $^{*3}$ が $0.5\sim 1\,\mathrm{m^3/(m^2\cdot h)}$ 程度で、比較的広い敷地が必要であった。

一方,担体に付着した生物膜により処理を行う流動床生物膜処理方式は,BOD容積負荷2.0 kg/(m³·d)以上の高負荷運転が可能であり,固液分離も水面積負荷4 m³/(m²·h)以上と効率の良い凝集沈殿槽または加圧浮上槽で行うことで設備の省

スペース化を実現できる。活性汚泥濃度の管理が不要なうえ 維持管理作業を最小化したいという要望にも対応できること から、設備のリノベーションにおいても標準活性汚泥法の代 替技術として注目されている。

# 2 エアロインパクトの概要

#### 2.1 基本フロー

図1に、エアロインパクトの基本フローを示す。

担体槽,固液分離設備などで構成され,担体槽には散気装置を設置し,曝気により酸素供給を行うとともに担体を流動させて排水と効率的に接触させる。出口には担体を槽内にとどめることを目的としたスクリーンを設け,スクリーン洗浄用の散気管も設置する。

\*住友重機械エンバイロメント株式会社 住友重機械技報 No.206 2022

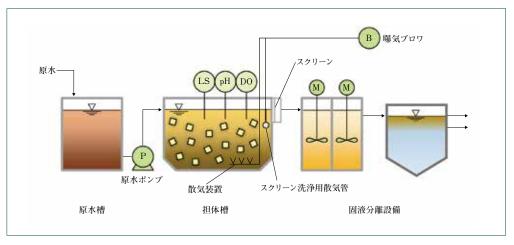


図1 基本フロー Flow diagram



図2 担体 Biofilm carriers

担体表面の生物膜は担体の流動や代謝により剥離して流下するので、担体槽の後に固液分離設備として加圧浮上設備もしくは凝集沈殿設備を設ける。だが、処理水を下水放流する場合などはこれらが不要となる場合もある。原水水質によってはきょう雑物分離スクリーンや固液分離などの前処理を検討する。

# 2.2 使用担体

図2に、生物膜を付着させる担体の外観を示す。排水処理 用の流動担体には球状、サイコロ状、円筒状などさまざまな ものがあるが、エアロインパクトでは高濃度に生物を保持す ることができるサイコロ状のスポンジ担体を採用している。

スポンジ担体は流動性が高く、効率的に排水と接触させる ことができるほか耐摩耗性にも優れている。また、頻繁な補 充が不要であり、柔らかいので水槽の壁面を損傷しにくいな ど多くの利点がある。

#### 2.3 特長

(1) 高負荷での運転が可能で省スペース

活性汚泥法では、負荷を高くするとフロックの凝集性悪化などが懸念されることから、BOD容積負荷を $1.0 \,\mathrm{kg/m^3 \cdot d}$ )前後とすることが一般的である。一方エアロインパクトでは、担体に高濃度に付着した活性の高い生物膜により処理を行うので、BOD容積負荷 $2.0 \,\mathrm{kg/m^3 \cdot d}$ )以

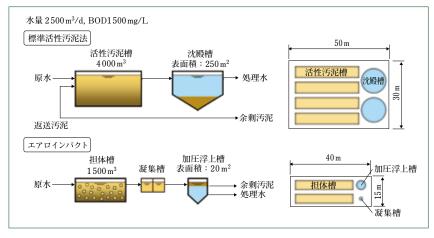
上の高負荷運転が可能である。

BOD容積負荷を高くできることで、生物処理に必要な水槽容積を大幅に削減できる。既存の曝気槽を担体槽に流用する場合は、同じ容積で処理水量を増やすことが可能である。また、担体から剥離した汚泥は処理水と分離する必要があるが、その分離を高効率の凝集沈殿槽または加圧浮上槽で行うことで、一般的な沈殿槽に比べ面積を1/10以下にすることができる。

図3に、標準活性汚泥法との比較例を示す。標準活性 汚泥法で曝気槽と沈殿槽を設置するのに必要な敷地面積 が約30×50mなのに対し、高負荷処理可能なエアロイン パクトの担体槽と加圧浮上槽では15×40m程度と半分以 下のスペースに設置可能である。

(2) 汚泥濃度や沈殿槽界面の管理が不要で維持管理が容易標準活性汚泥法では、曝気槽内に浮遊する汚泥濃度が一定になるよう引抜量や返送率を調整する必要がある。

一方, エアロインパクトでは微生物が担体に保持されていることから(図4), 担体槽の汚泥濃度管理は不要で, 汚泥を返送せずワンパスでの処理が可能である。活性汚泥のようにバルキングによる沈殿槽での汚泥濃縮性の悪化や界面上昇などを懸念する必要もなく, 維持管理作業を省略できる。



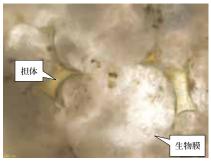


図4 担体への生物付着状況 Microorganism on biofilm carriers

水槽容積および設置面積の比較

Comparison of MBBR with conventional activated sludge, as volume of tanks and their footprint

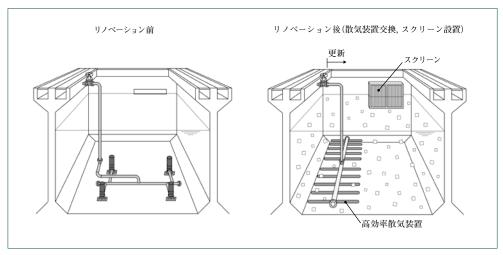


図5 リノベーション例 Renovation of aeration tank

担体から剥離したSS(懸濁物質)の分離は、凝集沈殿 もしくは加圧浮上で行うことで安定した処理水質を得る ことができる。

# (3) 既設曝気槽からの改造に対応

エアロインパクトは、既設の標準活性汚泥法からのリ ノベーションにも対応できる。

図5に、リノベーションの例を示す。曝気槽出口に担体を分離することを目的とするスクリーンを設置し、槽内に担体を投入する。散気装置は既設の流用も検討できるが、高負荷での運転とすることで空気量が不足する場合には改造・更新する。柔らかいスポンジ担体であることから、メンブレンタイプのような高効率散気装置と組み合わせて使用することも可能である。

# (4) 余剰汚泥量の削減が可能(減容型)

エアロインパクトには、担体槽の前段に超高負荷の担体槽を設け、食物連鎖を利用して汚泥の発生量を低減できる汚泥減容型のラインナップもある(図6)。超高負荷槽では分散状態の菌を優占化させて有機物の除去を行う。後段の担体槽でそれらの菌を後生動物などに捕食させることで、汚泥発生量を削減する。標準型エアロインパク

トに比べ、30%程度の汚泥減容効果が期待できる。

# 3 処理性能

合成排水を用い、ラボ試験で処理水質を確認した。

#### 3.1 試験条件

表1に、試験条件を示す。出口に目幅1.5 mmのスクリーンを設置した小型試験水槽を用い、種汚泥とともに担体を投入して運転を開始した。原水にはペプトン、肉エキスなどで調整した合成排水を用い、担体槽内の水温は20℃以上となるよう調整した。

担体槽の後段で固液分離を行うことを想定し、処理水質は 担体槽出口の溶解性BOD濃度で確認した。

#### 3.2 試験結果

図7に、原水および処理水BODの分析結果を示す。原水のBOD濃度は約1300mg/Lで推移した。平均のBOD容積負荷は2.6kgBOD/(m³·d)となり、標準活性汚泥法に比べ高負荷の運転であった。

一方、処理水の溶解性BODは20 mg/L以下まで除去されており、除去率は98%以上で安定した処理であることを確認した。

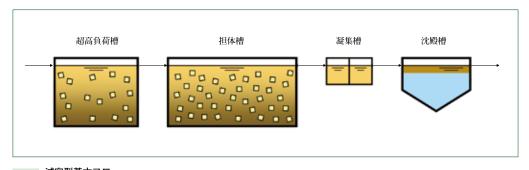
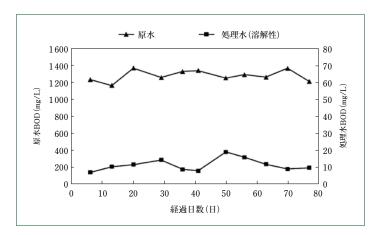


図6 減容型基本フロー Flow diagram of sludge reduction MBBR

#### 表 1 試験条件 Test conditions

原水	流 量 (L/d)	12
	容 量 (L)	6
担体槽	滞留時間 (h)	12
	担体充填率(vol%)	30



原水および処理水BOD BOD value of raw and treated wastewater

処理水のSSは平均470 mg/Lで、使用した原水にSSは含まれないことからBOD-SS転換率\*4は0.38 kgSS/kgBODとなった。標準活性汚泥法のBOD-SS転換率は一般的に0.3 kgSS/kgBOD前後とされており、同等かやや高い値であった。

# 4 むすび

- (1) エアロインパクトは、担体に付着した生物膜により排水を処理し、維持管理が容易で設置スペースの小さい処理システムである。
- (2) 合成排水を用いたラボ試験の結果,BOD容積負荷 2.6kgBOD/(m³·d)と高負荷の運転で,処理水の溶解性 BODは20mg/L以下と安定した処理が可能であった。
- (3) ラボ試験でのBOD-SS転換率は0.38 kgSS/kgBODであり、標準活性汚泥法と同等かやや高い値であった。

エアロインパクトは酒類工場および飲料工場向けに稼働実 績があり、いずれも安定処理を継続している。

住友重機械エンバイロメント株式会社では,エアロインパクトのほか超高速型凝集沈殿装置「スミシックナー」,凝集剤添加型高濃度活性汚泥システム「スミスラッジシステム」,膜分離活性汚泥法,高負荷型嫌気性処理システム「バイオインパクト」など,さまざまな排水処理設備をニーズに応じて提案することができる。

今後もこれらのシステムにより,新規設備の省エネルギー 化や省スペース化だけでなく既存設備の延命化,機能向上お よび設備の効率化に貢献していく所存である。

本論文は、化学装置(2021年8月号)に掲載されたものより 抜粋し、加筆したものである。

- \*1 BOD (Biochemical Oxygen Demand):水の汚濁の指標の一つで、 値が高いほど汚れている。
- \*2 BOD容積負荷: 生物処理槽(曝気槽など)の処理能力の指標の一つ。 水槽容積当たり1日で処理するBOD量。
- \*3 水面積負荷:固液分離装置の処理能力の指標。水槽面積当たり1時間で処理する水量。
- \*4 BOD-SS転換率:処理したBODがSSに転換する比率。
- ※「エアロインパクト」、「スミシックナー」、「スミスラッジ」、「バイオインパクト」は、住友重機械エンバイロメント株式会社の登録商標です。

# スマフロプラス(SMF-P01)による効率的な水道水質管理

Efficient Quality Management for Tap Water by SMAFLO-PLUS (Model SMF-P01)

●畑 中 總\* Satoshi HATANAKA



図1 スマフロプラス(SMF-P01)外観 SMAFLO-PLUS(SMF-P01)

近年,国内の水道においては給水人口の減少やライフサイクルの変化に伴い需要者の水道使用量が減少し,水道水の滞留に起因する残留塩素の低下が問題となっている。

従来の残留塩素低下対策である配水管路中間地点での 追加塩素では使用水量減少に対応できないことから、水 道事業者においては、巡回点検時の管末での管理排水作 業により対応している。当社ではこのような状況に対し、 管末での管理排水を安全に自動制御することで作業者の 労力削減、管理排水量の削減、水質管理の強化を図るス マフロプラス(SMF-P01)をリリースした。 Recently, tap water has consumed less in Japan, because of depopulation and changes of life cycle. As a result, the retention time in water supply pipes has been longer and the concentration of residual chlorine has been reduced.

Conventional countermeasure for this sanitation problem, additional chlorine injection in the middle point of the pipes, can't be responded enough. So, water supply utilities have dealt with the problem to drain water at the end of the pipes in patrol and checking. Under these situation, SMAFLO-PLUS (SMF-P01) has been released. This product can be managed to automatically drain water safely in the end of the pipes, and reduced workforces and the amount of drained water, and also strengthened water treatment management.

# 1 まえがき

5

日本の水道水は、安全性の観点から管末の給水栓時点における遊離残留塩素濃度(残留塩素)を0.1 mg/L以上に保持するように水道法で定められており、これにより高い安全性が保たれている。水道事業者は末端での0.1 mg/Lを確保したうえ

で、残留塩素濃度が高いことによる臭気にも留意し、配水池 での残留塩素濃度の管理や、配水管路内での滞留によって水 質が悪化した水道水の排除などの処置を行い、適切な水質を 維持している。

一方で水道事業の施設能力は、社会インフラの特性から将 来の人口増加を実情よりも過大に想定した計画給水人口で設

\*住友重機械エンバイロメント株式会社 住友重機械技報 No.206 2022



図2 スマフロプラス(SMF-P01)装置内部 Inside of SMAFLO-PLUS(SMF-P01)

計され、多くの水道事業者においては浄水能力とともに配水 池や配水管路の容量が過大となっており、実際の施設負荷率 は低い状況にある。

なかでも、布設管路径とその延長距離により決定される配水管路の容量は、水道需要者による実際の使用量に比べて過大となっており、配水管路内における水道水の滞留時間が増加することは避けられない。このことから、水道事業者が行う技術者による管理排水作業の必要性がさらに高まっていくことが予想され、水道技術者の確保問題を含め、効率的な管末での水質管理手法が求められている。

当社では、水道施設の運転維持管理を通じてさまざまな効率化について検討を重ね、管末での遠隔水質管理と自動管理排水制御を同時に行うことで、末端における水質管理を安全かつ効率的に行うことができるスマフロプラス(SMF-P01)を開発し上市した。

# 2 スマフロプラス (SMF-P01) の特長

**図1**に、スマフロプラス(SMF-P01)の外観を示す。

本装置は、水質モニタに独自の自動管理排水制御機能を付加した装置である。現況水道水質に即した最低限の管理排水を自動で行うことで、水道法で規定されている「給水栓における水が、遊離残留塩素濃度を0.1 mg/L以上保持するように塩素消毒をすること」の順守に不可欠な水質管理作業の省力化を可能とした。

また、本装置を導入する際の用地取得面積の最小化を目指した結果、装置の外形は底面が500×370 mm、高さが1750 mmの縦長の形状となり、一般的な既設の水質監視装置に比べ約50%の用地面積を削減することが可能となった。

本装置と水道施設の配水管路とは20Aの給水管で接続され、 水道水は装置内でサンプル水ラインと管理排水ラインに分岐 される。通常時はサンプル水のみ使用され、水質モニタ部に 供給されたサンプル水は外部排水経路に排出される。

図2に、スマフロプラス (SMF-P01) 装置内部を示す。

本装置内部は、一体となった箱体が上部と下部の2室に分割されており、上部には計装および水質モニタが、下部には管理排水制御部が格納されている。このような配置とすることで、管理排水により発生する湿気が下部から上部へ侵入することを防ぎ、電気計装部への影響を回避している。

水質モニタ部では1L/minのサンプル水から色度、濁度および残留塩素を常時測定する。色度と濁度の測定は透過光吸光度方式を採用し、測定セル部の窓にはワイパによる自動洗浄方式を採用することでメンテナンス性の向上を図っている。残留塩素測定部にポーラログラフ方式を、電極部にはビーズによる連続洗浄方式を採用した。寒冷地では装置内部の気温低下によるサンプル水の凍結を防止すべく、サーモスタット式のヒータによる保温機能も設けている。

管理排水制御部は流量計,流量調整弁,停電遮断弁とそれらを接続する管で構成されており,水質モニタ部での水質測定結果をもとに流量調整弁を制御して必要最小限の管理排水制御を行う。排水制御の起動条件として設定可能な項目は色度,濁度および残留塩素を標準としており,オプションとしてpH,導電率,水温による制御も設定可能である。測定した各水質項目および水圧に対して任意の閾値を設定することにより,管理排水の開始と停止を自動で行わせることができる。流量調整弁の開度制御ヒステリシスは,配水管路内の急激な流速変化を回避する設定にしている。これにより,管路内部

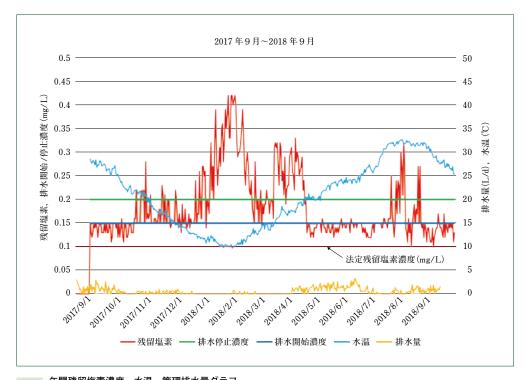


図3 年間残留塩素濃度,水温,管理排水量グラフ Transition of a concentration of residual chlorine, water temperature and an amount of drained water

からの赤水発生リスクの回避やバルブ制御によるウォーター ハンマーの防止を図ることができる。また、最大流量設定お よびバルブ開閉速度の調整を可能とするほか、閾値付近での ハンチング防止制御を行っている。

配水管路においては、一般需要者への水道水の供給はもとより、消火栓水の安定供給も重要な機能の一つである。本装置は、災害などによって万が一電源が供給されなかった場合に備え、水質の状態や管理排水の起動状態に関わらず管理排水を停止し、配水管路内の水圧維持を優先させるフェイルセーフ機能を搭載している。

管理排水制御部の寒冷地対策として、サーモスタットとテープヒータにより凍結防止を図っている。テープヒータは装置内部の排水管を通り、装置外部の排水経路まで延長させている。これにより、装置外排水経路の凍結に起因する配水不良によって装置内に排水が逆流することを予防している。

さらに、最大流量設定およびバルブ開閉速度の調整を可能 とするほか、閾値付近でのハンチング防止制御を行っている。 また、配水管路内での水圧保持を目的とした水圧によるフェイルセーフ機能も有している。

# 3 実証試験事例

# 3.1 湖水を主な水源とした盆地での適用事例

図3に、年間の日最低残留塩素濃度グラフを示す。

本装置の導入により、管末での残留塩素を通年で0.1 mg/L 以上確保できた。この事例では冬季の水温低下時に残留塩素 濃度が上昇する傾向が認められた。この結果から、冬季においては配水池出口の残留塩素濃度を低減することが可能であると認められた。

夏季の高水温時には、水温の上昇による残留塩素の消費が 想定されることから、配水池出口での残留塩素を高く管理し ている。このことにより、管末においても残留塩素濃度の上 昇が確認できた。

また、日最低残留塩素濃度は年間を通して大きく変動していることが確認できた。この現象は、給水範囲が複雑な網目状に連結された配水管路であること、そこに接続された水道需要者の使用状況により水道水の配水経路や滞留時間に変動があることが主な要因であると考えられる。このような季節による変動や、日ごとに変化する管末での水質に対しても安定した残留塩素濃度を確保できた。

# 3.2 管理排水の最適化

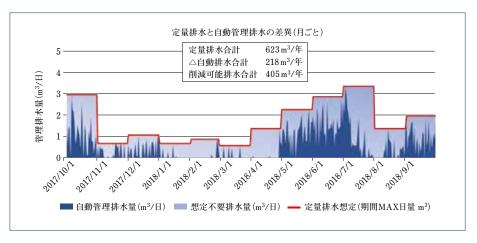
図4に1日当たりの自動管理排水量と、月ごとに排水量を 定めて手動で排水を行う定量排水量との比較グラフを、図5 には自動管理排水量と、10日ごとに排水量を定めた定量排水 量との比較を示す。

図4および図5の自動管理排水量から、残留塩素の確保に必要な管理排水量は年間を通して大きく変動しているのが分かる。

月ごとに排水量を定め、月の最大必要排水量を1ヵ月継続した場合、自動排水に比べて排水量が大幅に増加し、想定不要配水量として405 m³/年の管理排水が発生するという結果となった(図4)。

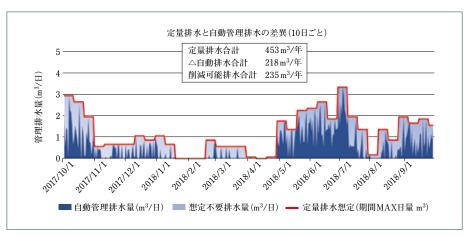
また、10日ごとに排水量を定めた場合では、想定不要排水量は $235\,\mathrm{m}^3$ /年となった(図5)。

自動管理排水の場合,日々の変化に追従して排水量を調整 するので,技術員による現地作業が不要となることに加え, 有効無収水量として本来水道料金が徴収できる水道水が大幅



#### ■最適管理排水量と月ごとの最大排水量比較

Comparison between the most optimum amount of drained water and conventional maximum amount every month



#### 図5 最適管理排水量と10日ごとの最大排水量比較

Comparison between the most optimum amount of drained water and conventional maximum amount every 10 days

に削減できることを確認した。本装置により,水資源の有効活用ならびに水道事業体の経営改善にも寄与することが期待できる。

# 4 むすび

水道施設の配水管路内の滞留水を自動管理排水し、末端での水質を効率良く管理することができるスマフロプラス (SMF-P01)の特長と実証試験結果について紹介した。

- (1) 本装置により、配水管路末端の管理排水による水質管理を自動化することができた。
- (2) 実証試験地において年間を通して末端の残留塩素濃度  $60.1 \, \mathrm{mg/L}$ 以上に確保することができた。
- (3) 従来の管理排水方法と比較し、きめ細かな排水量の調整により管理排水量の大幅削減が見込めるという結果を 得た。

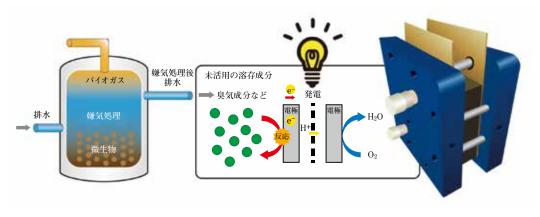
これらの結果から、スマフロプラスによる水質管理技術は 将来の人口減少社会において水道施設の安定的な維持管理に 有効であると確認できた。 本実証試験に協力いただいたすべての関係者に感謝する。

※「スマフロ」は、住友重機械エンバイロメント株式会社の登録商標です。

# 嫌気処理排水からのエネルギー回収技術

Energy Recovery Technology from Anaerobic Treated Wastewater

清川達則\* Tatsunori KIYOKAWA 中條晃伸\* Terunobu NAKAJYO



......嫌気処理水を用いた発電技術

Energy recovery technology from anaerobic treated wastewater

バイオマス発電はカーボンニュートラルであり、当社の主力商品である循環流動層(CFB)ボイラをはじめ、住友重機械エンバイロメント社の排水処理装置である「バイオインパクト」などが多くの発電事業者や産業界で採用され、2050年ゼロカーボン社会に向けた取組みの進展が期待されている。

当社では、排水処理における将来技術の開発をさらに進め、サステナブルな社会に対応する商品の提供を目指している。嫌気処理は省エネルギー性に優れた排水処理技術ではあるが、その処理水中に含まれる臭気物質への対策としてエネルギーを投入して追加処理している。本報では、処理水に含まれる臭気物質を利用した発電技術の原理実証について報告する。嫌気処理水中に含まれる硫化水素が電極と反応し、電流が発生することを確認した。その出力は処理水の供給流量に応じた調整ができることも確認できた。本技術は、今までエネルギー資源としての付加価値を創出できる可能性がある。

Biomass power generation uses biomass fuel, this means it's carbon neutral system. Our main products, such as a circulating fluidized bed (CFB) boiler, and a wastewater treatment equipment "BIOIMPACT" by Sumitomo Heavy Industries Environment, are used by many power generating companies and industries. Our continuous efforts toward a zero-carbon society in 2050 has been expected.

We have explored further technological development for wastewater treatment, aiming to provide products that support a sustainable society. Although anaerobic wastewater teatment is energy-saving technology, additional treatment is required to remove odor material such as hydrogen sulfide contained in anaerobic treated wastewater. In this article, the power generation from the wastewater was demonstrated. Hydrogen sulfide dissolved in transferred electrons to the electrode as a mediator. Also, our system improved mass transport in the anode by separating electrode and microorganisms, allowing the power generation to be controlled the flow volume. This technology has the potential to create value as a new energy resource for anaerobic treated water that has been consuming energy for disposal.

## 1 まえがき

9

#### 1.1 排水処理装置からの温室効果ガス排出

下水処理では、国内で排出される温室効果ガスの0.5%に当たる627万t-CO<sub>2</sub>(平成24年度)が排出されている。そのうち6割は下水処理場で消費される電力に由来しており、特に水質浄化に必要な曝気動力の割合が大きい。排水処理に用いられる微生物処理では、排水中の有機物が微生物分解により低分子化され、浄化される。最も普及している微生物の活用法

は、微生物に空気中の酸素を供給することで高い有機物の分解活性を得る<sup>(1)</sup>活性汚泥法である。微生物は有機物分解に伴って水中の酸素を消費し続けることから、微生物の活性を維持するには排水中に空気を吹き込み続けなければならない。このことから、活性汚泥法を用いた排水処理には大量の曝気動力が必要となる。

また,残りの4割は排水処理の過程においてガスとして大気中に排出されている。排水中に含まれる有機物が二酸化炭素に変換されていることに加え,一酸化二窒素の排出も問題

\*技術本部 住友重機械技報 No.206 2022

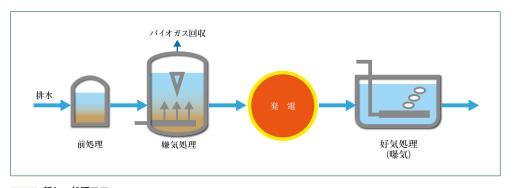


図2 新しい処理フロー New process of anaerobic wastewater treatment

視されている。一酸化二窒素の排出には、排水中に含まれる 窒素源から微生物反応により一酸化二窒素が生成されて大気 中へ放出される経路と、有機物を消費した微生物が増殖して 発生する余剰汚泥の焼却により放出される経路が存在する<sup>(2)</sup>。 一酸化二窒素は、二酸化炭素の200倍以上もの赤外線吸収効 果があるといわれ、大気中の存在量も年々増加していること から、注意すべき温室効果ガスとして認識されている。

生産設備を持つ企業においても温室効果ガスの排出管理は ますます重要な課題になるが、非生産設備である排水処理で 多量の温室効果ガスが発生しているという状況に対して改善 が望まれている。

## 1.2 省エネルギー化に向けた取り組み

住友重機械エンバイロンメント株式会社のバイオインパク トに代表される嫌気処理は、微生物の嫌気反応を利用した排 水の浄化方法で、好気処理のように曝気を必要としないこと から非常に省エネルギー性の高い処理技術といえる(3)。さら に、嫌気処理では有機物分解で発生するバイオガスを用いて 発電することも可能である。しかしながら、通常の好気処理 と比べると処理水質が悪く、生物処理後の処理水には窒素源 に由来するアンモニアや硫黄源に由来する硫化水素が含まれ 臭気が発生する。このことから、嫌気処理後の処理水は曝気 などによる酸化処理の後に河川や下水に放流されている。つ まり、嫌気処理後の処理水に対してエネルギーを投入して追 加処理を行っているということである。嫌気処理技術は開発 が進み普及しているが、さらなる省エネルギー化商品の開発 に向けて新しい技術が求められている。当社では、排水処理 の省エネルギー化に向けて嫌気処理水からのエネルギー回収 技術の開発を行ってきた。本報では、新技術の原理実証と開 発への取組みについて紹介する。

# 2 処理水からのエネルギー回収

微生物燃料電池は、微生物の代謝を利用して電力を回収する技術であり、排水処理に応用することで水質浄化と発電の両立を可能とする技術として期待されている(4)。有機物分解によって生じた電子を体外に直接放出できる特殊な微生物を電極表面に付着させ、その電極と外部回路で接続された対極で酸化反応を進めることにより回路に電流が生じる。排水処理では、その微生物が付着した電極を排水と接触させること

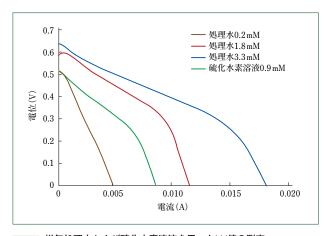
で、排水中の有機物を分解すると同時に発電することができる。

特長として、曝気動力を必要としない嫌気的な反応条件下においても、電極を介して酸素を利用することで通常の好気処理に近い反応を得られることが挙げられる。さらに、発電にエネルギーを消費していることから微生物の増殖も少ない。これにより、微生物燃料電池を用いた排水処理は好気処理よりも投入するエネルギーが少なく、通常なら産業廃棄物としての処理が必要な余剰汚泥(増殖した微生物)の発生も少ない技術として期待されている。しかしながら、浄化後の水質基準を満たすには、微生物が付着した大量の電極とその対極が必要になるというコスト面の問題に加え、対極を設置する方法や水圧への耐久性といった装置の構造上の問題もあり、現状では実用化された例は限られている。

微生物燃料電池は、先に述べた特殊な微生物を介さずに微生物が生成した分子(代謝物)を介して電極へ電子を移動させることでも発電は可能である。たとえば、微生物反応で生じた硫化水素が発電に関わることについて言及されている<sup>(5)</sup>。もし、嫌気処理水中に含まれている硫化水素を燃料に用いた発電が可能なら、今までエネルギーを消費し廃棄していた処理水に対して、新たなエネルギー資源としての付加価値を創出できる可能性があるといえる(図1、図2)。そこで、嫌気処理水中に含まれる代謝物を用いた発電技術について原理実証を行った。

# 3 実証試験

アノードおよびカソードにカーボンペーパーを用いた微生物燃料電池セルを用意し、アノードセルには嫌気処理水を供した。通常の微生物燃料電池の電極であれば、排水および汚泥と長期間接触させて微生物の付着を促す必要があるが、ここでは新しいカーボンペーパーをそのままアノードとして使用した。嫌気処理水には人工排水をグラニュール(粒状の嫌気反応微生物)で処理した後の排出水を用いた。このとき、嫌気処理水中の硫化水素が反応に関与することが予想されたので、人工排水の組成を調整し、異なる硫化水素濃度の処理水を作成した。カソードセルには酸化剤としてフェリシアン化カリウム溶液を供し、アノードとカソードはイオン交換膜で隔てた。ポテンショスタットを用いて電流電圧特性を調べ



| 嫌気処理水および硫化水素溶液を用いたI-V値の測定 | I-V curve of anaerobic treated wastewater and hydrogen sulfide solution

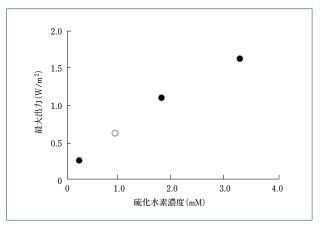
たところ、嫌気処理水により電流が生じることが確認できた (図3)。このことから、特殊な微生物が付着した電極を用い なくても、嫌気処理水からの電気エネルギー回収が可能であ ることが明らかとなった。また、異なる硫化水素濃度の処理 水を用いた試験では硫化水素濃度に応じて最大出力が向上し た(図4)ことから、嫌気処理水中の反応成分が硫化水素であ ることが示唆された。硫化水素が電極表面で反応しているの であれば、通電後の電極表面には反応産物として硫黄の蓄積 が確認できるはずである。そこで、通電後の電極を取り出し てEDX (Energy dispersive X-ray spectrometry) 分析した結 果,通電前後で硫黄元素の割合が増加した(表1)。処理水中 の硫化水素由来の硫黄が電極に蓄積しているのであれば、処 理水中の硫化水素濃度が減少していると推察されるので、試 験前後の硫化水素濃度を測定した。その結果、通電後には処 理水の硫化水素濃度の減少が確認された(表2)。これにより 嫌気処理水中の硫化水素が電極と反応して減少し、反応産物 が電極表面に付着したことが明らかとなった。

人工排水中には硫化水素のほかにもアンモニアなどさまざまな溶存成分が含まれる。そこで、通電前後の処理水中のアンモニウムイオン濃度を測定したところ、濃度の減少は確認されなかった。さらに、ほかの溶存成分の影響を除外すべく硫化水素を人工排水と同様の緩衝液に溶かした硫化水素溶液を用いて電流電圧特性の測定を行った。その結果、硫化水素溶液からも電流が生じることが確認された(図3、図4)。これにより、嫌気処理水中で燃料として反応する主成分は硫化水素であることが示された。

# 4 出力の制御へ向けての方策

排水の性状にもよるが、嫌気処理水中の硫化水素濃度は短期的にも長期的にも変動することが想定される。嫌気処理水からの発電技術の実用化に向けて、硫化水素濃度が変動する 条件下でも出力を安定化させる工夫が必要である。

レドックスフローバッテリは、タンクに貯蔵した酸化還元物質(金属イオンなど)を含む電解液をセルを介して循環させる蓄電技術である<sup>(6)</sup>。反応効率を高めることを目的としてセル内にバッフル板などを設置し、電解液を強制的に対流させ



| 類気処理水(黒)および硫化水素溶液(白)を用いた際の最大出力 | Maximum power output vs. hydrogen sulfide concentration of | anaerobic treated wastewater (black) and the solution (White)

て電極表面における物質移動を促進している。通常の微生物 燃料電池においても電極に供給する流量の増加などにより、 微生物の栄養源と生産物の交換が促進され、出力が向上する。 その一方で、流量の変動などによる強い剪断力により電極表 面に付着した微生物が剥がれてしまう可能性があり、電極に 供給する流量の変動が装置の不安定な動作につながるという リスクが生じる。

レドックスフローバッテリで用いられるセルに硫化水素溶液を供給し、最大出力を調べた。その結果、セルに供給する流量の増加に従って最大出力が向上し、流れのない状況から2.8倍の出力増加で頭打ちとなった(図5)。当初の期待どおり流量の増加に伴って物質移動が促進されたと考えられる。

嫌気処理水から発電を行う本技術は、微生物による有機物 分解と発電装置を分離したことで微生物付着電極が不要であ る。このことから、電極に対する流量を変動しても装置への 影響が少なく、流入排水の性状に合わせて嫌気処理槽から供 給される流量を調整することで、出力制御が可能になると期 待される。

# 5 展望と課題

微生物燃料電池の原理を用いた嫌気処理水からのエネルギ 一回収方法について原理実証を行った。排水処理に用いられ る微生物燃料電池では、電極表面に付着した微生物の代謝を 利用して有機物分解と発電を同時進行させる。一方、本技術 では通常の嫌気処理において微生物による有機物分解を行い、 処理水中に溶け込んだ代謝物を用いて発電を行う。実際に、 人工排水の嫌気処理水から電流が発生することが確認され, 本処理水中に含まれる硫化水素が電極と反応していることが 示された(図3、図4)。このように水質浄化と発電の機能を 分離することの効果は長期信頼性の観点で大きい。通常の微 生物燃料電池では、水質浄化に十分な反応速度を維持するに は、電極面積を増大させることが必要となり、サイズやコス ト面が問題となる。また、反応槽の更新や新しい技術の運転 管理にも対応しなければならない。これらの問題に対して, 水質浄化と発電の機能を分離することで従来までの排水処理 設備および性能を維持したまま、必要な電力に応じた大きさ

#### 表1 EDXを用いた電極表面分析 EDX analysis result for sulfur on anode

電極	硫黄(%)
通電前	0.35
通電後	4.17

#### 表2 通電による硫化水素濃度の変化 Hydrogen sulfide concentration before and after reaction

処理水	硫化水素濃度(mM)
通電前	3.25
通電後	0.29

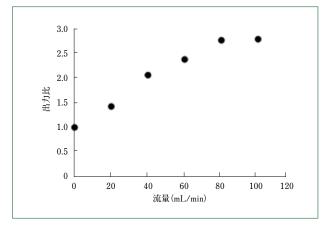


図5 せルに供給する流量に応じた出力向上 Power output vs. flow rate to cell

の装置を設置することが可能になる。さらに、処理水の供給 流量を制御するだけで、排水性状に依存した濃度変動に対し て安定した出力が得られる可能性がある。ほかにも、通常の 嫌気処理設備において脱臭装置として機能することがこの回 収方法の利点として挙げられる。

嫌気処理では、処理水中に含まれる臭気物質を除去すべく 曝気処理などのエネルギーを投入している。これに対し本技 術では、嫌気処理水中の硫化水素が発電の燃料として使われ、 反応後には硫化水素濃度の減少が見られた。このことから、 本技術は嫌気処理水の脱臭装置としても機能すると考えられ、 電力としてエネルギー回収ができ、同時に臭気除去に投入し ていた曝気動力の削減も期待できる。

本技術の応用としてバイオガスの脱硫装置への展開も考えられる。排水中に含まれる有機物は嫌気処理において微生物分解され、エネルギー資源であるバイオガスとして回収される。このとき、排水中に含まれる硫黄分も微生物の働きにより硫化水素へ変換される。バイオガスにはメタンだけでなく、二酸化炭素や硫化水素が含まれることが一般的であるが、特に硫化水素はガスエンジンなどを腐食させることから、脱硫装置によって除去されている。一般的に普及している脱硫方法では、バイオガスをアルカリ溶液に吹き込むことで硫化水素を除去しているが、薬品コストが高いことが問題視されている。そこで、本技術を脱硫装置としてアルカリ溶液の再生に用いれば、発電によるバイオガスからのエネルギー回収と薬品コストの削減が両立するのではないかと考えている。

今回は、人工排水を用いた実証試験を実施した。実排水では異なる現象が生じる可能性も想定されるが、本技術で注目した硫化水素はすべての施設において発生することから、既存の嫌気処理設備に広く適応できると期待される。実排水を用いた反応性の確認は今後進めていく予定である。また、本試験ではカソードの酸化剤としてフェリシアン化カリウム溶液を用いているが、処理水への混入などのリスクを考慮すると現場で使用することは難しい。そこで、通常の微生物燃料電池でも用いられる空気中の酸素を利用したエアカソードの適応を検討している。このエネルギー回収技術の実用化に向けて、発電した電力の活用方法や装置のスケールアップ、低

コスト化についても順次検討を進めており、2025年頃の実用 化を目指している。

# 6 むすび

- (1) 微生物燃料電池の原理を利用した処理水からのエネルギー回収方法を考案し、動作を実証した。
- (2) 処理水中の硫化水素を燃料として発電することに成功した。
- (3) 処理水の供給流量を変化させることで出力を変化させることに成功した。

#### (参考文献)

- (1) Fuhs, G. Wolfgang, and Min Chen, Microbiological basis of phosphate removal in the activated sludge process for the treatment of wastewater, Microbial Ecology 2.2 (1975): 119-138.
- (2) Peng, Yong-Zhen, et al., Anoxic biological phosphorus uptake and the effect of excessive aeration on biological phosphorus removal in the A2O process, Desalination 189, 1-3 (2006): 155-164.
- (3) Leitão, Renato Carrhá, et al., The effects of operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems: A review. Bioresource technology 97. 9 (2006): 1105-1118.
- (4) Du, Zhuwei, et. al., A state of the art review on microbial fuel cells: a promising technology for wastewater treatment and bioenergy, Biotechnology advances 25.5 (2007): 464-482.
- (5) Logan, Bruce E., and Korneel Rabaey, Conversion of wastes into bioelectricity and chemicals by using microbial electrochemical technologies, Science 337. 6095 (2012): 686-690.
- (6) Shigematsu Toshio, Redox flow battery for energy storage, SEI technical review 73.7 (2011):13.

# 二酸化炭素を含む合成ガスからの液状炭化水素合成

Preliminary Attempt to Synthesize Liquefied Hydrocarbons from Syngas Containing Carbon Dioxide

●鈴木 崇\* Takashi SUZUKI 中 條 晃 伸\* Terunobu NAKAJYO 牛木龍二\*\* Ryuji USHIKI 黒岩広樹\*\* Hiroki KUROIWA

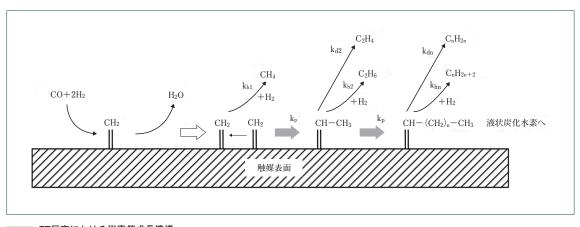


図1 FT反応における炭素鎖成長機構 Chain propagation mechanism of FT reaction

地球温暖化への寄与率は二酸化炭素( $CO_2$ )76.7%,メタン( $CH_4$ )14.3%,亜酸化窒素( $N_2O$ )7.9%,およびフロン類1.1%といわれる。数値が示すとおり $CO_2$ は温暖化の代表的な原因物質である。近年, $CO_2$ の排出抑制につながるカーボンリサイクルの重要性が高まり,化学製品の原料化を行うケミカルリサイクル技術, $CO_2$ を炭素源として液体燃料を合成する技術などが注目されている。 $CO_2$ の液状炭化水素への変換技術にフィッシャー・トロプシュ( $FT:Fischer\cdotTropsch$ )法を挙げることができるが, $CO_2$ 併給時は活性が低下するなどの例もある。そこで,シリカ担持コバルト触媒について,固定床常圧流通系反応装置を用いて $CO_2$ を含む合成ガスによるFT反応実験を行い, $CO_2$ 併給時の触媒反応特性を検討した。

It has been reported that contribution of global warming regarding  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2O$ , and (hydro) fluorocarbons was 76.7%, 14.3%, 7.9%, and 1.1%, respectively. Thus, CO2 is one of the noticeable molecular for greenhouse effect. Recently, converting chemical products to raw materials, such as methanation of CO<sub>2</sub> to produce town gas, synthesis of liquefied hydrocarbons utilizing CO<sub>2</sub> as a carbon source, and so on, have been investigated from the viewpoint of carbon recycling. Particularly, FT synthesis is one of hopeful techniques to yield liquefied hydrocarbons from CO2 and H2. In this work, we wish to report that catalytic behavior for FT reaction in the presence of CO2 on silica supported cobalt catalyst using continuous flow fixed bed reactor under atmospheric pressure.

# 1 まえがき

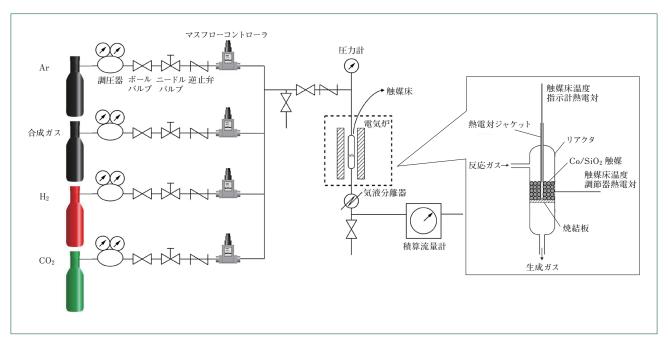
温室効果ガスのなかで $CO_2$ の寄与率は76.7%と高く,地球規模での排出量は328億tといわれる。排出量は中国>米国>インドの順になっており,日本が占める割合は3.4%である。大気中の $CO_2$ 濃度は2013年には400 ppmを超えており,平均温度はこの100年間で0.7%上昇している。このような背景から,温暖化原因物質の $CO_2$ 排出抑制につながるカーボンリサイクルの重要性が高まっており,これに関連する技術開発が急がれている。

CO<sub>2</sub>を炭素源とする燃料化技術としてはメタン化, DME合成, メタノール合成, 液体燃料合成などが知られ, メタン化による都市ガス主成分の合成, 灯・軽油などの液体燃料合成

などエンドユーザの負担が軽い技術が注目される。そこで本報では、シリカ担持コバルト触媒  $(C_0/S_iO_2$ 触媒)に、水素  $(H_2)$ と一酸化炭素  $(C_0)$  の混合気体  $(C_0/S_iO_2)$  および  $(C_0/S_iO_2)$  を併給して  $(C_0/S_iO_2)$  を行い、 $(C_0/S_iO_2)$  を付給して  $(C_0/S_iO_2)$  でにおける  $(C_0/S_iO_2)$  を紹介する。

# 2 FT反応について

FT反応  $(nCO + (n+m/2) H_2 \rightarrow C_n H_m + n H_2 O)$  では、触媒表面で合成ガスからメタルカルベン  $(M=CH_2)$  を生成し、逐次増炭して液状炭化水素を得る (**図**1)。この反応は、1920年代にFranz FischerとHans Tropschによって報告されて以来、数多くの研究が行われている $^{(1)}$ 。国内では、第二次世界大戦中に人造石油の生産技術としてFT反応の研究開発が進められ、



2 FT反応に用いた固定床流通系装置 Continuous flow fixed bed reactor for FT reaction

滝川(北海道)などにプラントが設置された(2)。

FT反応を促進する触媒の活性金属としては鉄(Fe), コバ ルト(Co)、およびルテニウム(Ru)が知られており、商業プ ロセスにはFeおよびCoを含む触媒が用いられている(3)。Fe 系触媒は、水性ガスシフト反応(CO+H<sub>2</sub>O→H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>)に対す る活性が高く、石炭乾溜ガスのようにH2/CO比が低い合成ガ スでも、COの一部がH2に転化することからFT反応が進行し やすい。低温型FTでは、220~250℃で生成物に占める揮発 油分が20 wt.%, 軽油留分が15 wt.%程度得られる。高温型FT は320~350℃で行われ、ナフサやLPG留分の生成に適する。 低温型FTでは連鎖成長が進み、軽油などの中間留分が得ら れやすい。Co系触媒は230℃前後の低温型FTに好適でFT反 応に対する活性にも優れ、連鎖成長が進むことから中間留分 の灯・軽油や高品質ワックスの合成に適する。Ru系触媒につ いては、1930~40年代にFT反応に対し活性を示すことが知 られている。この触媒系は、FT反応に対する活性が高くRu 担持量が少量で済むので、担体の特徴を生かした触媒設計が しやすいという特長を持つ。一方でRuは貴金属であることか ら触媒コストがかさむなどの問題もある。

これまでのFT合成の多くは、 $CH_4$ を主成分とする天然ガスを水蒸気とともに改質して得られた合成ガスが用いられた。合成ガスの製造工程では、水蒸気改質反応  $(CH_4+H_2O\rightarrow CO+3H_2O)$ と水性ガスシフト反応が進行して合成ガスと $CO_2$ の混合気体が生成される。この混合気体から $CO_2$ を除去してFT合成に供されるのだが $^{(4)}$ 、これには $CO_2$ が反応系内に入ることによる合成ガスの分圧低下などFT反応に適さないといった理由があると考えられる。

#### 3 CO<sub>2</sub>を含む合成ガスによるFT反応の試み

中間留分の生成に適するCo系触媒の担体として広く用いられる珪藻土系のシリカ(SiO2)によりCo/SiO2触媒を調製し、

固定床常圧流通系反応装置を使用してFT反応実験を行った。 その実験では、合成ガスおよびCO₂と合成ガスの混合気体を 通気し、FT反応特性について検討した。本報では、その検 討結果を報告する。

FT反応に用いたCo/SiO<sub>2</sub>触媒は次に述べる含浸法で調製した。触媒担体用SiO<sub>2</sub>( $2 \sim 3 \, \text{mm} \phi$  球状)をあらかじめ空気中500℃で数時間焼成し、比表面積約3 $10 \, \text{m}^2/\text{g}$ の担体を得た。この担体を硝酸コバルト( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )水溶液に浸漬した後、ロータリーエバポレータに移し、減圧下 $60 \, \text{℃}$ で水分を除去した。得られた物質を石英製炉芯管に移し、空気を約200 ml/minで通気しながら、横置型電気炉を用い $500 \, \text{℃}$ で3時間焼成して触媒前駆体を得た。この触媒前駆体を固定床反応器に充填して $\text{H}_2$ を約 $100 \, \text{ml/min}$ で通気しながら $400 \, \text{℃}$ に加熱し、シリカ担体上のCo0種を水素還元して活性化し、Co0/SiO<sub>2</sub>触媒を得た。

図2に、FT反応に使用した常圧流通系反応装置の構成を 示す。触媒床の下流側には液状炭化水素の回収を目的とした 気液分離器を設け、この出口に湿式積算流量計を接続した。 触媒床にはCo/SiO2触媒の前駆体を充填し、アルゴン(Ar)を 100 ml/minで通気しながら150 ℃に昇温した後、H<sub>2</sub>に切り替 えて100 ml/minで通気し400 ℃まで昇温させ1時間還元した。 再びH<sub>2</sub>からArに切り替えて100 ml/minで通気し、150℃まで 冷却した。その後、合成ガス(CO 33.8%、H<sub>2</sub> 66.2%、H<sub>2</sub>/CO 比 1.96) を100 ml/minで導入し、触媒床の上面温度を230℃に 調節した。なお、FT反応の際には合成ガス100 ml/minに対 し、ArおよびCO<sub>2</sub>をそれぞれ20 ml/min通気した。生成ガス は、所定時間経過後に気液分離器の出口にポリテトラフルオ ロエチレン製のガスバッグを取り付けて採取した。供給原料 の流量制御にはあらかじめ各ガスで補正したマスフローコン トローラを用い、反応ガスの積算流量は湿式積算流量計で求 めた。無機ガスとCH4の分析には活性炭充填カラムを備えた

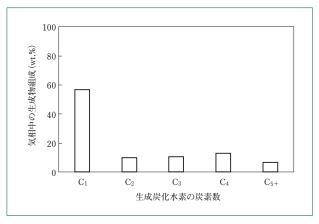


図3 合成ガスとArの混合ガスをCo/SiO₂触媒に230℃で接触させた FT反応の軽質炭化水素分布

Distribution of light hydrocarbons after FT reaction using gas mixture of syngas and Ar on Co/SiO<sub>2</sub> catalyst at 230 °C

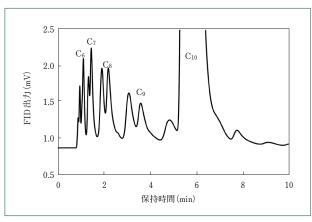


図5 合成ガスとCO<sub>2</sub>の混合ガスをCo/SiO<sub>2</sub>触媒に接触させて得られた 液状炭化水素のクロマトグラム

Chromatogram of liquefied hydrocarbons obtained by feeding gas mixture of syngas and  $CO_2$  onto  $Co/SiO_2$  catalyst

TCD-GC(熱伝導度型ガスクロマトグラフィー),軽質炭化水素の分析には球状シリカ充填カラムを備えたFID-GC(水素炎イオン化型ガスクロマトグラフィー),液状炭化水素の分析にはシラン処理担体にジメチルシリコンを担持した充填カラムを備えたFID-GCを用いた。なお、記載の流量は標準状態換算値(STP)である。

# 4 Co/SiO<sub>2</sub> 触媒による常圧下の FT 反応

FT反応の連鎖成長には、圧力依存性があることが知られている。常圧系流通装置では、 $CO_2$ を導入するFT反応では合成ガス単独の場合と比較し、 $CO_2$ の通気によって合成ガスの分圧が低下する。このことから、合成ガスを通気するFT反応では、不活性ガスのArを $CO_2$ 併給時と同量通気して合成ガスの分圧をそろえた。

合成ガス100 ml/minにArを20 ml/min供給したときのFT反応におけるCO転化率は31.2 %だった。図3に示すように、 $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ 、 $C_4$ 、 $C_5$ +の生成物分布はそれぞれ57.3、10.3、11.4、13.7、7.3 wt.%となり、 $C_4$ および $C_5$ +が生成されことから合成ガス分圧が84.4 kPa (633.3 mmHg) の低圧でもFT反応

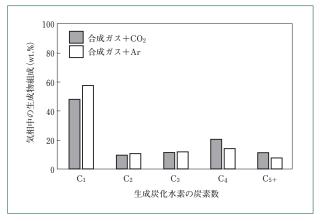


図4 合成ガスとCO2の混合ガスをCo/SiO2触媒に230℃で接触させた FT反応の軽質炭化水素分布

Distribution of light hydrocarbons after FT reaction using gas mixture of syngas and CO $_2$  on Co/SiO $_2$  catalyst at 230  $^\circ\!\text{C}$ 

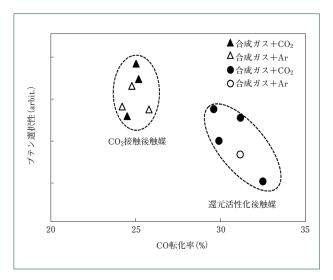
に伴う液状炭化水素の生成が確認された。

 $CO_2$ 存在下でのFT反応特性を把握すべく、合成ガス  $100\,\text{ml/min}$ に $CO_2$ を $20\,\text{ml/min}$ 併給してFT反応実験を行った。そのときのCO転化率は $24.4\,\text{%}$ で $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_5$ +の生成物 分布はそれぞれ47.8, 9.6, 11.5, 20.0,  $11.2\,\text{wt.}$ %だった(**図4**)。 このように $C_4$ および $C_5$ +が生成されたことから、 $CO_2$ を供給した場合でも低圧でFT反応の進行が確認できた。また、 $CO_2$ の転化率は $4.3\,\text{%}$ で、わずかに $CO_2$ が消費された。

常圧下のFT反応においては、 $C_1 \ge C_2 \sim C_4$ の比が約4:6を示す $C_0/SiO_2$ 触媒を用いた場合、10気圧で $C_{10} \sim C_{14}$ が27.9 wt.% 生成されるという報告例がある $^{(5)}$ 。今回行った $CO_2$ を供給したFT反応において $C_1 \ge C_2 \sim C_4$ の比を見ると約5:5だった。常圧で $CO_2$ を併給しても、 $C_2 \sim C_4 \sim 0$ 連鎖成長が合成ガスを供給したときの報告例に近い値を示したことから、加圧系で反応させることで中間留分の生成が促進されるものと推定された。

# 5 CO2 併給下の触媒の反応特性

図 1 に示したように、FT反応は触媒表面の $Co=CH_2$ にメチレン ( $=CH_2$ ) が逐次挿入するもの ( $k_p$ ) で、反応条件によってLPG分、揮発油留分、中間留分およびワックス分まで炭素鎖が成長(連鎖成長)する。また、 $Co/SiO_2$ 触媒にはオレフィンからの連鎖成長が進みやすいという特性も知られている  $^{(6)}$ 。これらの反応と並行して、 $Co=CH_2$ と $H_2$ が反応するメタン化反応 ( $k_{h1}$ ) や触媒表面から、連鎖成長途中におけるオレフィンの脱離 ( $k_{dn}$ )、あるいはオレフィン水素化物の脱離 ( $k_{hn}$ ) が起



園 電元活性化後、およびCO<sub>2</sub>接触後のCo/SiO<sub>2</sub>触媒におけるCO転 化率およびブテン選択性

Selectivity of butene as a function of CO conversion in FT reaction on virgin and CO<sub>2</sub> dosed Co/SiO<sub>2</sub> catalyst

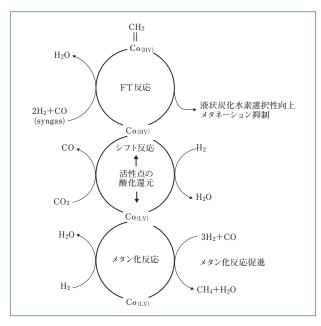


図7 合成ガスーCO<sub>2</sub>接触時のコバルト活性種酸化状態と反応特性 Oxidation state of Co species and characteristic of FT reaction after contacting gas mixture of syngas and CO<sub>2</sub> and these reactivity

こる。特に、 $CH_4$ およびオレフィン水素化物(パラフィン)が 脱離した場合には、それ以降の連鎖成長が困難になる。した がって、合成ガスに $CO_2$ を加えたときには、メタン化反応の 抑制( $k_{h1}$ の抑制)と $C_{5+}$ 留分の増加( $k_{p}$ の促進)により、FT反応 選択性の改善効果があるものと考えられた。

CO<sub>2</sub>を加えたことによって、メタン化反応のような触媒表面におけるCo=CH<sub>2</sub>の水素化反応が抑制されたのであれば、連鎖成長途中で脱離した炭化水素中のオレフィン/パラフィン比(kdn/khn 速度比)はCO<sub>2</sub>が接触した触媒表面では増加することが考えられる。そこで、Co/SiO<sub>2</sub>触媒に対してCO<sub>2</sub>接触の有無によるブテン/ブタン比(オレフィン/パラフィン比)の挙動を調べることにした。図6に、水素還元して活性化したCo/SiO<sub>2</sub>触媒と活性化したCo/SiO<sub>2</sub>触媒にCO<sub>2</sub>を接触させ、合成ガスとCO<sub>2</sub>、合成ガスとArの混合気体を供給したときのCO転化率およびブテン選択性を示す。還元活性化後の触媒において、CO転化率は30~32%でブテン選択性は低かった。一方、CO<sub>2</sub>接触後の触媒ではCO転化率は24~26%に抑制され、ブテン選択性は向上した。

FT反応におけるCO2を加えた場合の触媒反応特性について考えてみたい。図7に示すように、活性化直後のCo/SiO2触媒のCo種は低酸化状態(Co(LV))で水素化活性が高いことから、触媒表面ではFT反応の中間体のCo=CH2が水素化されやすく、合成ガスとArを通気した場合にはメタン生成が多くなる(CO+2H2+Co $\rightarrow$ Co=CH2+H2OおよびCo=CH2+H2 $\rightarrow$ CH4+Co)。これに対し、CO2併給下ではシフト反応の時計回りループ(CO2+Co(LV) $\rightarrow$ CO+Co(HV)およびH2+Co(HV) $\rightarrow$ H2O+Co(LV)(逆水性ガスシフト反応))がわずかに進んで、やや酸化状態が高いCo(HV)とCo(LV)の酸化還元(7)が繰り返される。これにより、合成ガスとArの混合気体を触媒に接触させたときに比べてCo(HV)が存在しやすくなるものと考えられた。活性点が高酸化状態に近づくと水素化活性が抑制される

傾向があるので、メタン化反応に伴う $Co=CH_2$ の消費が抑制されるとともに、反応中間物質のオレフィンの水素化反応も抑制された。このようにして触媒表面での連鎖成長 $(k_p)$ が促進され、液状炭化水素選択性が改善したものと考えられた。

#### 6 むすび

- (1)  $C_0/SiO_2$ 触媒を用いて常圧におけるFT反応実験を行った。合成ガスとAr, 合成ガスと $CO_2$ の混合気体を触媒に接触させた結果, 液状炭化水素の生成が確認された。また, 系内の加圧によって液状炭化水素生成が促進される可能性が考えられた。
- (2) CO<sub>2</sub>の併給によりメタン化の抑制,生成物中のオレフィン/パラフィン比の向上および連鎖成長が促進した。
- (3) CO<sub>2</sub>の併給により触媒表面の活性点における酸化状態がやや高くなり、これに伴って水素化活性が抑制され、 連鎖成長が促進されたと考えられる。

#### (参考文献)

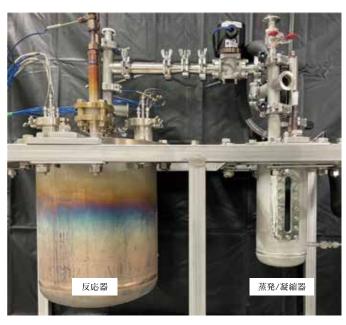
- (1) 古川安,化学と工業,66,544-546,2013.
- (2) 乾智行,ペトロテック,23,377-381,2000.
- (3) 鈴木崇,ペトロテック,25,590-595,2002.
- (4) M. K. Gnanamani, B. H. Davis, et. al., Appl.Catal A: General, 499, 39-46, 2015.
- (5) 藤元薫, 斎間等, 冨永博夫, 石油学会誌, 26, 258-263, 1983.
- (6) T. Suzuki, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 33, 857-860, 2008.
- (7) T. Suzuki, H. Iwanami, T. Yoshizawa, H. Yamazaki, and Y. Yoshida, Int. J. Hydrogen Energy, 20, 823-830, 1995.

# 酸化カルシウムを用いた化学蓄熱技術の開発

Development of Thermochemical Heat Storage Technology Using Calcium Oxide

●西 村 宗 樹\* Motoki NISHIMURA 平 田 一 弘\*
Kazuhiro HIRATA

中 條 晃 伸\* Terunobu NAKAJYO



化学蓄熱装置の外観 Experimental apparatus of thermochemical heat storage system

脱炭素社会実現に向けた再生可能エネルギーや省エネルギー技術の導入拡大の一環として、蓄熱技術の応用が期待されている。蓄熱技術の一つである化学蓄熱は、エネルギー密度(蓄熱密度)が高く装置サイズおよびコストの面で利点がある。当社では、この化学蓄熱のなかでも酸化カルシウム(CaO)の水和脱水反応を用いたCaO/H2O系化学蓄熱に着目し、蓄放熱動作の実証を行った。また、装置設計において性能に大きく関わる熱交換性能と気固反応性能の両立が課題となっているが、数値計算によりこれらの解析を可能とする蓄熱材反応計算モデルを開発した。これにより把握が困難であった化学蓄熱材の反応状態が予測可能となり、試作試験を実施することなく装置形状の違いによる性能への影響を事前評価できる基盤を作った。本報では、CaO/H2O系化学蓄熱の原理実証と蓄熱材反応計算モデルの開発について紹介する。

Thermal energy storage (TES) can help to reduce energy consumption and enhance shares of renewable energy to achieve decarbonized society. Thermochemical heat storage (TCS) technology has relatively high energy density among TES technologies making the system smaller and low-cost. TCS based on CaO/H2O which involves hydration/dehydration reaction of calcium oxide has been experimentally investigated in lab-scale to verify heat storage/release operation. To improve performance of TCS system, both heat exchange and solid-gas reaction are critical factors. Numerical analysis model that integrates those factors has been developed to simulate behavior of TCS materials during the reaction which is difficult to measure in actual tests. This report introduces labscale demonstration results of TCS based on CaO/ H<sub>2</sub>O and numerical analysis model of TCS reaction.

## 1 まえがき

17

産業革命以後の世界平均気温上昇を2℃未満に抑えることで合意したパリ協定を踏まえ、日本政府は2050年までに二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の排出を実質ゼロとする脱炭素社会(カーボンニュートラル)を実現することを表明した。これを達成するには再生可能エネルギーの導入を大幅に拡大することで化石燃料の消費を削減することが重要である。しかし太陽光発電や風力発電はその特性から安定的な発電が困難であり、系統

強化による広域送電も難しいことから、一時的に電力を貯蔵する蓄電技術が必要となる。蓄電技術には古くから用いられている揚水発電をはじめ、蓄電池などいくつかの方式があるが、近年注目されているのが蓄熱発電である。蓄熱発電は電力もしくは太陽熱などを熱エネルギーとして蓄熱媒体に蓄え、蒸気タービンなどの熱電変換により熱エネルギーから発電する技術である。熱電変換を有することから決して効率は高くないが、システム自体が低コストなのでコストメリットが大きい。近年、国内外において太陽光発電の電力価格が低下し

\*技術本部 住友重機械技報 No.206 2022

#### 表 1 代表的な蓄熱媒体の特性 Characteristics of major heat storage materials

蓄熱形態	蓄熱媒体	蓄熱温度 (℃)	エネルギー密度 (MJ/m³)
顕熱蓄熱	シリコーンオイル	300~400	189
顕熱蓄熱	亜硝酸塩系	250~450	548
顕熱蓄熱	硝酸塩系	265~565	898
顕熱蓄熱	炭酸塩系	450~850	1512
顕熱蓄熱	液体ナトリウム	270~530	287
潜熱蓄熱	亜硝酸ナトリウム	270	373
潜熱蓄熱	硝酸ナトリウム	307	389
潜熱蓄熱	硝酸カリウム	333	561
潜熱蓄熱	炭酸ナトリウム	854	701
化学蓄熱	FeO/CO <sub>2</sub>	180	2600
化学蓄熱	CaO/H <sub>2</sub> O	500	3000
化学蓄熱	CaO/CO <sub>2</sub>	800~900	4400
化学蓄熱	NH4HSO4/NH3	467	3082
化学蓄熱	SrO/CO <sub>2</sub>	1108	3948

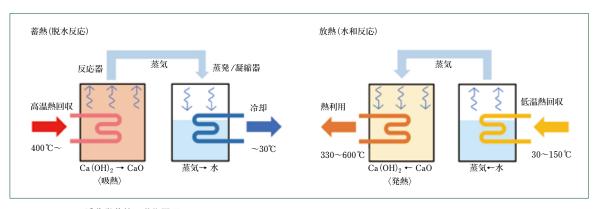


図 1 CaO/H₂O系化学蓄熱の動作原理 Operating principle of CaO/H₂O thermochemical heat storage

ていることや、太陽光発電などが需要を超えないよう出力抑制することにより再生可能エネルギーによる電力を捨ててしまうという事例が増えている。こうした状況に対しては、たとえ効率が低くても電力を一時的に貯蔵し、少しでも有効利用することが望まれる。2017年時点で実装されている電力貯蔵技術においては、揚水貯蔵が世界の総蓄電容量の96%と圧倒的に多く、次に多いのが熱的貯蔵(蓄熱発電)の1.9%であり、蓄電池をはじめとする電気化学貯蔵の1.1%を上回っている(1)。蓄電池はコスト低下が進み導入量が増えると予想されているが、太陽光発電由来の電力の夜間利用を想定した試算では、2030年の蓄電池予想コストと比較しても蓄熱発電の経済性が蓄電池を上回ると報告されており、蓄熱発電が今後も電力貯蔵の選択肢の一つとなることが示されている(2)。

また、脱炭素化の促進には再生可能エネルギーへの転換を進めることと同時に、エネルギーを効率的に利用する省エネルギー化も重要である。現在、国内で消費される1次エネルギーの半分程度がエネルギー変換や利用の際に発生する排熱となっており、産業界においては500℃を超える高温の排熱がいまだに存在している。排熱回収型のボイラ発電やヒートポンプなどの排熱利用技術は費用対効果があれば導入されるが、排熱自体が間欠的である場合などは費用対効果が小さく、結果として排熱がそのまま廃棄されているケースも多い。し

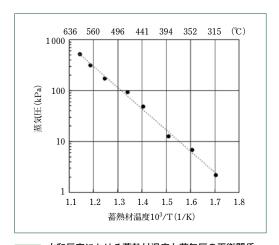
かし、蓄熱技術は熱を一時的に蓄えることでこのような未利 用排熱の回収や利用にも適応が可能であり、工場などのさら なる省エネルギー化に貢献することができる。

当社では、このような蓄エネルギー需要への対応に加え、 自社内および顧客施設の省エネルギー化を促進すべく、蓄熱 技術の一つである化学蓄熱に着目し開発を進めている。

#### 2 化学蓄熱の概要

蓄熱技術は、物質の温度変化を利用する顕熱蓄熱、物質の相変化時の転移熱を利用する潜熱蓄熱、物質の化学反応もしくは吸着熱を利用する化学蓄熱に大きく分類される。

表1に、代表的な蓄熱媒体の特性を示す(3)。顕熱蓄熱は、シンプルな装置構造が多く最も実証化が進んでいるが、エネルギー密度(蓄熱密度)が低い。潜熱蓄熱は、相転移温度が一定であることから蓄熱および放熱時の温度が一定で扱いやすい。化学蓄熱は、実用化例がまだ少ないがエネルギー密度(蓄熱密度)は最も高く、また、反応気体と蓄熱材を隔離すれば断熱の必要がないことから熱の長期貯蔵も可能である。化学蓄熱の作動温度域は選択する蓄熱材によって異なり、100~1100℃程度の幅がある。CaOの水和脱水反応を利用するCaO/H<sub>2</sub>O系では500℃程度の作動温度域でエネルギー密度(蓄熱密度)も比較的高い。また、CaOの原料である炭酸カル



水和反応における蓄熱材温度と蒸気圧の平衡関係 Equilibrium relationships between temperature and vapor pressure on hydration reaction

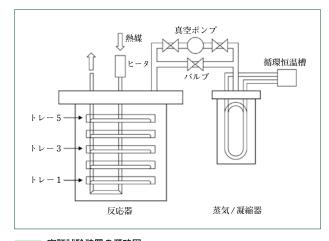


図3 実証試験装置の概略図 Schematic diagram of demonstration equipment

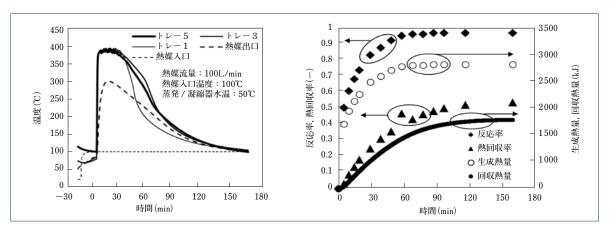


図4 放熱試験結果 Result of heat release experiment

シウム  $(CaCO_3)$  は国内に多くの資源があり、安価で安定供給にも適している。これらの理由から当社では $CaO/H_2O$ 系化学蓄熱の開発を進めている。

図1に、CaO/H<sub>2</sub>O系化学蓄熱の動作原理を示す。装置は一般的に蓄熱材の入った反応器と、水の入った蒸発器および凝縮器の両方の機能を備えた「蒸発/凝縮器」から構成される。蓄熱時は、水和状態の蓄熱材である水酸化カルシウム(Ca(OH)<sub>2</sub>)に熱を加えると反応気体である蒸気を放出しながら、CaOに変化していく。この蒸気は配管で接続した蒸発/凝縮器で冷却することで液体に凝縮し、圧力が低下する。このことから蓄熱反応中の蒸気圧は、反応器では高く蒸発/凝縮器では低い状態となり、この圧力差で蒸気が自動的に蒸発/凝縮器側へ移動する。反対に放熱時は、蒸発/凝縮器側を加温することで蒸気を生成し、反応器にその蒸気を導入すると、脱水状態のCaOが蒸気を吸収しながら発熱する。蒸気は、放熱時においても反応器と蒸発/凝縮器の圧力差により外部動力なしに自動で移動する。

このように化学蓄熱材は主に気体の反応媒体と反応するが、 その関係は蓄熱材温度と反応気体圧力の平衡関係によって決 まっており、この原理を利用することで蓄熱時の温度より放 熱時の温度を高温化させるヒートポンプの効果を得ることが できる。化学蓄熱のヒートポンプ利用は, ケミカルヒートポンプとも呼ばれる。

#### 3 CaO/H<sub>2</sub>O 系化学蓄熱の原理実証

# 3.1 水和反応温度測定試験

 $CaO/H_2O$ 系化学蓄熱の特徴である広い反応温度域の実証として、供給する蒸気圧を制御可能な試験装置を作成し、水和反応温度測定試験を行った。蓄熱材には粒径 $1000\mu$ m以下の $CaCO_3$ から焼成したCaOを4g用い、それを $\phi$ 25×16mmのステンレス製円筒容器に充填し装置内に設置した。反応気体には純水から生成した水蒸気を用いた。事前に真空ポンプで装置内を十分に減圧し、バルブで接続した配管から水蒸気を装置内に導入して水和反応を開始した。図2に、水和反応において最高温度を記録した時点の蓄熱材温度と蒸気圧の平衡関係を示す。供給蒸気圧を $2.2\sim521$ kPa(飽和水温 $20\sim153$ °C)の範囲で変化させたとき、蓄熱材反応温度は $314\sim601$ °Cと広い範囲の水和反応温度を示した。また、蒸気圧と蓄熱材温度に強い相関が見られたことから、4章の蓄熱材反応計算モデルの反応温度予測にはこのデータから得られた回帰式を用いている。

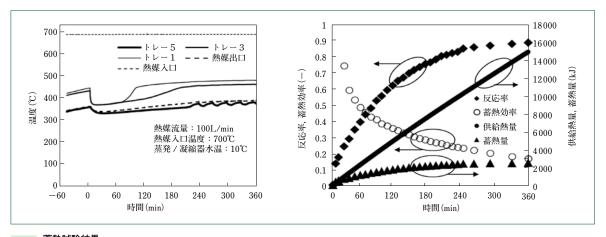


図5 蓄熱試験結果 Result of heat storage experiment

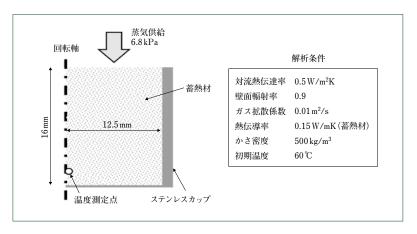


図6 蓄熱材反応解析のモデルと条件 Model and conditions for reaction analysis of heat storage material

#### 3.2 蓄放熱動作実証試験

次に、1.5kgの蓄熱材を充填可能な実証試験装置4)を製作し、蓄放熱動作実証試験を行った。図3に、実証試験装置の概略図を示す。ステンレス製の反応器内には蓄熱材充填トレーが5段設置されており、各トレー上には熱交換パイプが環状に配置されている。熱交換媒体には空気を用い、熱媒温度制御には熱風ヒータを使用した。蓄熱材には前述したものと同様のCaOを用い、各段に300gずつ充填した。蒸発/凝縮器には銅製の熱交換パイプ、反応率測定用の水位計などが設置されている。蒸発/凝縮器内には約1kgの純水を入れ、外部に設置した循環恒温槽との熱交換で温度制御を行った。反応器は蒸発/凝縮器とバルブで接続され、それぞれが真空ポンプにより減圧が可能な構造となっている。反応器と蒸発/凝縮器は厚さ25mmの断熱材で外側を覆われている。試験中は反応器内の1(最下)、3(中間)、5(最上)段目の蓄熱材充填トレーに設置した熱電対で蓄熱材温度を測定した。

放熱試験手順について説明する。まず、CaO状態の蓄熱材が入った反応器および純水の入った蒸発/凝縮器をそれぞれ減圧する。反応器および蒸発/凝縮器はそれぞれ熱風ヒータ、循環恒温槽で設定温度に温調を行う。その後、それぞれをつなぐバルブを開放することで水和反応を開始させる。蓄熱試

験では、バルブを閉じて反応器と蒸発/凝縮器を遮断した状態とし、反応器を熱風ヒータで一定時間予熱して蒸発/凝縮器も循環恒温槽で温調する。その後バルブを開放し脱水反応を開始させる。

図4に、反応器熱媒温度を100℃、蒸発/凝縮器水温を50℃ に設定して行った放熱試験結果の一例を示す。右のグラフは 蒸発/凝縮器の水位から算出した蓄熱材の反応率とそれに応 じた生成熱量、熱媒の受熱量から算出した回収熱量と熱回収 率をプロットしている。各トレーの平均温度は、蓄熱材の水 和反応による発熱で試験開始直後に390℃付近まで急上昇し、 熱交換後の熱媒出口温度は約10分後に300℃程度にまで達し た。ピーク時の蓄熱材平均温度は、3.1の水和反応温度測定 試験の結果から水温50℃に対応する蒸気圧で予想される反応 温度とほぼ一致していたことから、本装置による水和反応は 問題なく進行していたものと考えられる。ピーク時の熱出力 を熱媒の流量から計算すると約400 Wであった。反応率を見 ると70分程度で反応が完了しており、そのときの蓄熱材温度 は発熱がなく、熱媒による冷却効果のみで温度が急低下して いることが分かる。試験における熱回収率は55%とやや熱ロ スが大きいが、反応器の熱容量が大きいことや断熱が不十分 であることなどが原因と思われ、これらは今後の対策により

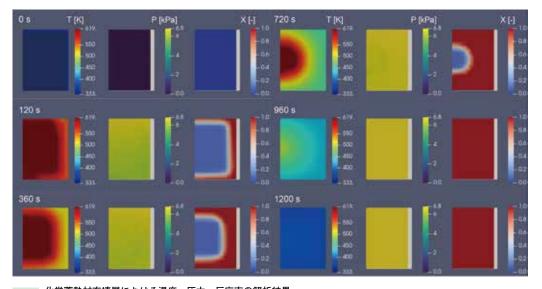


図7 化学蓄熱材充填層における温度・圧力・反応率の解析結果 Numerical analysis result on temperature, pressure and conversion field of thermochemical heat storage material bed

改善できると考えられる。

図5に、反応器熱媒温度を700℃に、蒸発/凝縮器水温を10℃に設定して行った蓄熱試験結果の一例を示す。バルブ開放直後に各トレーの温度が蓄熱材の吸熱反応によって低下していることが分かる。その後しばらくは吸熱反応の継続により低温の状態が続き、熱媒が最初に通過する最下段トレー1では、100分ごろに吸熱反応の終了を示す温度変化の変曲点が表れている。熱媒が最後に通過するので温度が比較的低い最上段トレー5では、最下段トレー1および中段トレー3に比べ吸熱による温度差が小さく熱交換が遅いことから、反応速度も遅く反応終了が分かりにくい。反応率を見ても最終的に90%程度までしか反応していないことから、低温部分に未反応の蓄熱材が残っていると考えられる。全体の反応を早く終了させるには蓄熱材の温度分布を小さくし、全体を均一に反応させていくことが必要であると考えられる。

本装置では、1.5kgの蓄熱材を用いた蓄放熱動作が実証できた。実用化に向けてさらなる蓄熱密度の向上を狙い、今後はコンパクトかつ高出力・高効率の反応器の開発を行っていく。

# 4 蓄熱材反応計算モデルの開発

化学蓄熱は気体と固体の化学反応を扱うことから、熱交換だけでなく、気体拡散および化学反応という3つの現象が相互作用しており、これらを総合的に改善していくことが装置設計のポイントとなる。しかし、実際の化学蓄熱装置では形状や反応条件のわずかな違いによって反応挙動が大きく変わるので、何が性能支配因子であるかの見極めが難しい。そこで当社では、化学蓄熱に関わる3つの現象を複合的に計算し、蓄熱材反応の経時変化を解析可能な反応計算モデルを開発している。これにより、装置形状や反応条件の違いによる影響をコンピュータ上で事前評価できることから、試作試験の削減や性能支配因子の抽出が期待できる。

CaO/H<sub>2</sub>O系における蓄熱材反応のモデル化には文献<sup>(5)6)</sup>を 参考にし、蓄熱材充填内の温度、圧力および反応率の変化を 表わす方程式を立てた。一次元系における各方程式を次に示す。

充填層内の圧力変化

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 P}{\partial x^2}\right) - \frac{\rho RT}{m_{cao}} \frac{\partial X}{\partial t}$$

充填層内の温度変化

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) + \frac{\Delta H}{C} \frac{\partial X}{\partial t}$$

充填層内の反応率変化

$$X = \sum \frac{\partial X}{\partial t} dt$$

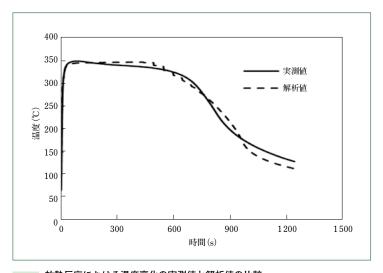
蓄熱材反応速度

$$\frac{\partial X}{\partial t} = k (1 - X)^{\frac{2}{3}} (P - Pe)$$

$$k = \frac{153.3 \cdot e^{-\frac{1.096 \cdot 10^4}{RT}}}{1 + 5.25 \cdot 10^4 \cdot e^{-\frac{4.81 \cdot 10^4}{RT}}}$$

$$Pe=2.27 \cdot 10^7 \cdot e^{-9.631T}$$

ここで、Pは圧力、Tは温度、Xは反応率を示しており、Dはガス拡散係数、 $\rho$ はかさ密度、Rは気体定数、 $m_{coo}$ はCaOのモル質量、 $\alpha$ は熱拡散係数、 $\Delta H$ は反応熱、Cは比熱、kは反応速度定数、Peは反応平衡圧力である。反応平衡圧力Peの計算式には3.1の水和反応温度測定試験から得られた回帰式を用いた。これらの方程式を空間および時間的に解き、微小時間ごとの温度、圧力および反応率を計算した。1次元および2次元での反応計算モデルはプログラミング言語のPythonを用いて構築し、次に軸対称および3次元の反応計算モデルはオープンソースの熱流体解析ツールであるPOpenFOAMを用いて構築した。POpenFOAMはソルバーがP++で記述されており、そのソースコードを変更することでユーザが任意の計算を行う



放熱反応における温度変化の実測値と解析値の比較 Comparison between measured and analyzed temperature during heat release reaction

ことが可能である。また、3DCADデータから作成したメッシュを用いることができるので、モデルの形状自由度が高い。このOpenFOAMに蓄熱材充填層内の温度、圧力および反応率を計算するコードを実装し蓄熱材反応の非定常解析を行った。

開発した反応計算モデルを検証すべく、3.1の水和反応温度測定試験を再現した解析を実施し、解析結果を試験の実測データと比較した。図6に、解析のモデルおよび条件を示す。円筒形状であることから軸対称解析を用い、蓄熱材充填層の上面に6.8kPaの圧力を境界条件として設定した。図7に、温度、圧力および反応率の解析結果をコンター図で示す。反応開始後から蒸気が充填層内で拡散して水和反応により温度が上昇し、その後は放熱が早く起こる外壁付近から反応が進行し、最後に中央部分の反応が終了する様子が分かる。図8に、温度測定点における温度変化の実測値と解析値の比較を示す。反応開始直後に温度が急上昇し、反応中は蒸気圧に対応する反応温度を維持して、その後反応終了の変曲点が現れ、温度が低下する様子を解析によって再現することができた。

本報では放熱反応の解析例のみを示したが、蓄熱反応についても同様に解析が可能で、どちらもさらなる解析と検証で精度向上を試みている。また、現状では複数の固体領域の設定で、蓄熱材と金属容器などを含めた熱伝導を解くことができているが、今後は熱媒の流体領域も同時に計算し、熱媒との熱交換まで含めた複合的な解析へと発展させていき、装置設計に役立てたい。

#### 5 むすび

- (1) 本報では、CaO/H<sub>2</sub>O系化学蓄熱の原理実証と蓄熱材反 応計算モデルの開発について紹介した。
- (2) CaO/H<sub>2</sub>O系化学蓄熱において、反応気体である蒸気の 圧力操作によって314~601℃の範囲の水和反応温度が 得られることを確認した。
- (3) 1.5 kgの蓄熱材を用いた実証装置では、熱媒との熱交 換による蓄放熱動作を実証し、最大400 Wの放熱出力が 得られた。

(4) 蓄熱材反応計算モデルを開発し、蓄熱材の反応状態を 経時的に解析することが可能となった。

今後はCaO/H₂O系化学蓄熱の実用化に向け、開発した蓄熱 材反応計算モデルなどを活用しながら装置性能の向上を図っ ていく。

実証試験を行うに当たり、ご指導いただいた国立大学法人 千葉大学の小倉裕直教授およびご協力いただいた研究室の学 生の皆様に心より感謝申し上げる。

#### (参考文献)

- (1) 国際再生可能エネルギー機関 (IRENA), 要旨 電力貯蔵技術と再生可能 エネルギー: 2030年に向けたコストと市場, 2017.
- (2) T. Okazaki, Electric thermal energy storage and advantage of rotating heater having synchronous inertia, Renewable Energy, 151, 2020, 563-574.
- (3) Yuan Y, Li Y, Zhao J, Development on Thermochemical Energy Storage Based on CaO-Based Materials: A Review, Sustainability, 10 (8), 2018.
- (4) 菊地良鷹, 石山雄大, 藤田浩樹, 平田一弘, 中條晃伸, 小倉裕直, 工場排ガス熱駆動ケミカルヒートポンプ試験機の運転性能向上の検討, エネルギー・資源学会論文誌, 40 (4), 2019, 111-118.
- (5) 松田仁樹, 石津貴, 李寿珏, 架谷昌信, Ca(OH)<sub>2</sub>/CaO可逆熱化学反応を利用した化学蓄熱に関する化学速度論的研究, 化学工学論文集, 11(5), 1985, 542-548.
- (6) 松田仁樹, 李寿珏, 石津貴, 架谷昌信, CaO充填層の水和発熱反応に伴 う放熱特性, 化学工学論文集, 13(1), 1987, 20-28.

# 液化空気エネルギー貯蔵(LAES)技術の紹介

# Introduction of Liquid Air Energy Storage System

●伊藤 一芳\*

Kazuyoshi ITO

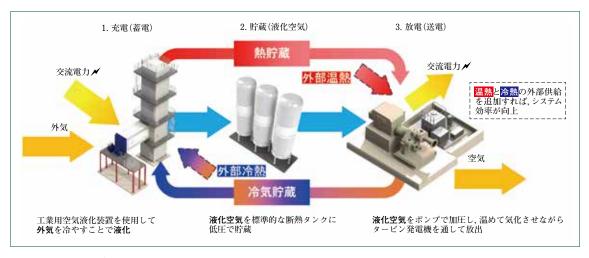


図1 LAES技術のプロセス概念図 Process of LAES system

# 1 はじめに

世界的な気候変動対策は、これまでの低炭素社会から大きく脱炭素(カーボンニュートラル)社会へと、これまでにない速さで推移している。特にエネルギー部門では、電力供給における脱炭素化の動きは化石燃料発電からの早期のフェードアウトと、それに代わる主要電源として太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギー電源(再エネ電源)への転換が主たるシナリオとなっている。太陽光発電や風力発電は、自然エネルギーを電力に転換できる優れた技術ではあるが、その発電量は天候や季節に依存し、再エネ電源を最大限に利用するには、電力需要に合わせた電力調整が必要である。これまでは再エネ電源の比率も低く、火力発電設備などの出力調整により電力需給調整が行われ電力系統の安定化が実現されてきた。しかし、再エネ電源の比率が上昇するにつれ、より多くの電力調整機能が必要となり、揚水発電や蓄電池などのエネルギー貯蔵技術の開発が進められている。

当社は、このエネルギー貯蔵分野への対応として2020年2月に液体空気エネルギー貯蔵(LAES)技術の開発者でもある英国のハイビューエンタープライズ(HVP)社に投資し、業務提携をしながらその世界的な拡大に取り組んでいる。本報では、LAESの技術と今後の展開について述べる。

#### 2 LAES装置のエネルギー貯蔵の原理

HVP社の液化空気エネルギー貯蔵技術は、クライオバッテリーの登録商標を持ち、極低温のクライオ技術を利用してよりコンパクトに大容量のエネルギーを貯蔵することができる。

図1に, LAES装置の機能概念図を示す。余剰の再エネ電力で空気を圧縮・液化し, 圧縮(液化)空気のかたちでエネル

23

ギーを貯蔵(充電)して電力の必要なときに、需要に合わせて、この圧縮空気で空気タービンを回し発電(放電)する。充電時に発生する高温排熱や放電時に発生する冷排熱は、それぞれ熱貯蔵タンクに貯蔵され、高温排熱は発電時に、冷排熱は次の液化プロセスへ利用することでエネルギー利用効率を高めている。

設備の主要機器構成を図2の配置概念図に示す。設備は、 充電系を構成する大容量空気圧縮機とクライオ冷凍機を含む 冷凍蓄電モジュール、液化された空気を貯蔵する液化空気貯 蔵モジュール、放電系としての空気膨張タービン発電モジュ ールと、エネルギー有効利用の目的で圧縮機の高温空気の熱 エネルギーを再利用する高熱貯蔵系として高温熱貯蔵モジュ ールや、極低温の液化空気を蒸発・加熱していく際の冷熱エ ネルギーを再利用する冷排熱貯蔵系としての低温熱貯蔵モジュ ュール、ハイグレード冷熱貯蔵モジュールで構成される。貯 蔵モジュールのサイズにより、貯蔵エネルギーや放電時間な どの設備設計に容易に対応できる。

# 3 LAES技術の特長

エネルギー貯蔵技術は、数kWの単位の蓄電池から数百 MWを超える揚水発電までさまざまな研究開発が進んでいる。 LAES技術の特長としては、次の3点が挙げられる。

① 大容量で比較的長時間の電力供給に対応

図3に、技術別の容量対応MAPを示す。LAES技術は、小型の蓄電池系と大型の揚水発電の間の中間規模(数10MW~数100MW)の容量をカバーし、その設備は数時間から数日の比較的長時間の電力供給に適している。

② 電力系統の安定化に寄与 LAES技術と蓄電池系との大きな違いは容量だけでな

\*エネルギー環境事業部 住友重機械技報 No.206 2022

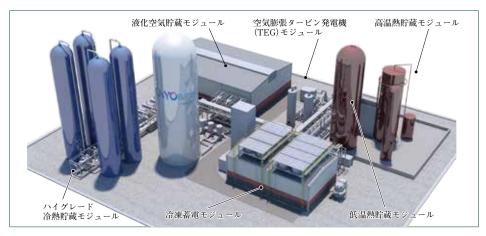


図2 LAES装置概念図 Layout of LAES system

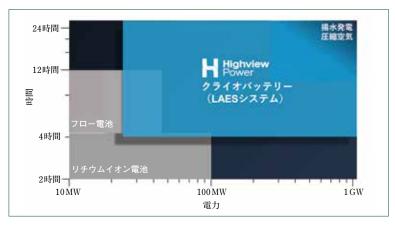


図3 エネルギー貯蔵技術適用MAP Technology application map for energy storage

く、タービン発電機を持っているという点である。火力 発電などで培われた電力通信技術が出力調整に利用でき ることから、既存の電力系統に簡単に接続することが可 能であり、慣性力の提供や周波数制御への貢献などによ り電力系統の安定化に寄与することができる。

## ③ 熱エネルギーとの高い親和性

エネルギー貯蔵というと、再エネ電源の余剰電力利用や不足時の補完が目的と考えてしまうが、LNGの気化時の冷排熱や工場での蒸気利用後の温排熱など、未利用排熱エネルギーも多く存在する。LAES技術は、冷熱貯蔵と高温貯蔵のプロセスを持つことを紹介したが、この貯蔵モジュールに冷温および高温の排熱を外部から供給(排熱利用)することで熱効率を高めることができる。電力だけではなく、未利用熱エネルギーを利用できる点もLAES技術の特長といえる。

# 4 LAES技術のビジネスモデルとしての展望

前述のとおり、エネルギー貯蔵には多くの技術が開発されているが、再エネ主電源化社会を実現するには、小規模の容量対応から大規模の長時間対応まで、さまざまな技術の融合が必要になると考えられる。また、今後の地域社会の在り方を考えれば、レジリエンス性(通常運転時のみならず、台風や地震などで起こる広域の電力系統事故による大規模停電な

どの際の地域における電力システムの強靭性)を考慮した非常時のライフラインを担保する電源の確保も必要となってくる。その場合には、充電容量だけでなく周波数制御などの機能が必要となってくる。現在、最も有効な設備としては揚水発電が挙げられるが、建設条件に地形や水資源などの制約がある。このことから今後は、都市型の小規模水力の代替としてLAES 技術の利用や、工場などからの排熱を有効活用したエネルギーの利用などを検証していきたい。

再エネ電源の主電源化には、技術を競うのではなく、それぞれの技術の良さを組み合わせた共創が必要と考える。 LAES 技術をさまざまな技術の組合せの一つとして社会貢献できる技術へと展開していきたい。

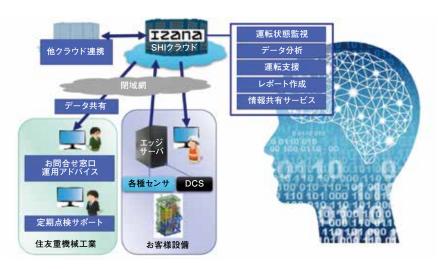
# 5 おわりに

- (1) LAES技術は、大容量のエネルギーの貯蔵が可能な技術である。周波数制御による電力調整など、電力系統の安定化に寄与する機能を有しており、設置の容易性から都市型揚水発電のような利用が可能である。
- (2) LAES技術は、余剰電力の蓄エネルギー利用だけでなく、冷排熱、高温排熱ともに有効利用することができる。
- (3) LAES技術は、蓄電池系との連携も可能で、それぞれ の長所を生かしてより良い社会の共創への貢献を目指し たい。

# IZANA™(プラント運用支援システム)の開発

# Development of IZANA<sup>TM</sup> (Plant Operation Support System)

●藤 井 大 也\* Hirotada FUJII 渡邊建 聖\* Takemi WATANABE 青木七海\* Nanami AOKI



IZANA™の概念図 Flowchart of IZANA™

# 1 はじめに

近年CFBボイラには使用例が少なくなっている石炭以外に、カーボンニュートラルの特性を有するバイオマス燃料、有効利用が期待される廃棄物系燃料など、エネルギー資源の有効活用の観点で多種多様の燃料(図1)の適用が進められてきた。これらの燃料は性状が安定しないことが課題であったが、循環材保有による熱容量が大きく、燃料の攪拌能力が高いCFBに適用することで課題を克服し、有効に活用できるようになった。しかしながら、燃料種によっては全水分、塩素(Cl)、アルカリ金属類(Na、K)など、CFBボイラの運用に大きく影響する性状の変動があり、運用上の制約を設定せざるを得ない場合もあった。また、通常の制御に加え、経験によって得られた運用上のノウハウを必要とする場合もあった。

プラント運用支援システムIZANATMは、製品知識を含めた運用上のノウハウを可視化することで、正常かつ高効率なプラント運用を支援することを目的に開発を進めてきた。

#### 2 IZANA™の開発

25

IZANATMは、メーカー独自のノウハウをシステムに織り込むことでプラントを安全・安定状態にいざなうように開発されており(図2)、安定稼働・効率の維持、不具合の未然防止、効率改善支援、運用の省力化、人材育成・ノウハウの伝承に効果的であると期待している。これらをシステム上で実現するには、運転データの蓄積と共有が必要不可欠であることから一方向通信、閉域網の通信環境、プライベートクラウドなどを活用したシステムを軸にセキュアなプラットフォームを構築している。

主な機能として, 重要評価指標の可視化, 異常検知, アラーム発生時におけるメーカー独自のガイダンス, アラーム解

析、レポート機能、分析ツールなどが挙げられる。いずれもこれまで納入してきた運用上のノウハウが含まれた評価を可視化している。また、人工知能(AI)を支える代表技術である機械学習をベースとした評価方法を取り入れていることも特長である。これらの基本機能は、当社の主力機種の一つであるCFBボイラへ適用することで評価精度を上げてきた。さらに今後は、深層学習をベースとした評価方法の発電プラントへの適用や、他機種への適用拡大などに向けて開発に取り組んでいく。

# 3 IZANA™が提供するイノベーション

- (1) クラウドを活用することによって、データストレージの一元化や運転データ・評価結果の共有が可能になる。その結果、プラントの運転状態をタイムリーに把握できるようになり、ユーザは運用方針が決めやすくなる。また、これまでプラントを訪問して行ってきた運転状況の把握、運転データの取得・評価などのメーカーによる支援業務が遠隔地からでもできるようになる。
- (2) メーカーの製品知識・運用上のノウハウをシステムに 組み入れることで、プラントの運転状態が正常か異常か を自動判定できる。これまでは運用上のノウハウを持ったメーカ ーアドバイザーの評価が必要であったが、システム上の 学習をベースに正常か異常かを判定できるようになる。 最終的には人の判断に委ねられるが、本システムによって一定の評価を常に得ることができ、プラント運用の支援が可能となる。具体的な異常検知として、非常停止の 要因の一つである噴破での事例を挙げる。噴破(ボイラチューブからの蒸気漏れトラブル)検知モデルは、製品 知識をデータから学習したモデルに組み込むことによっ

\*エネルギー環境事業部 住友重機械技報 No.206 2022



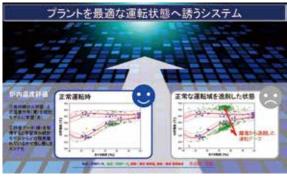


図2 機械学習の適用事例
An example of machine learning

図1 CFBの適用燃料例 Examples of fuels for CFB boiler

制御ネットワークと分離した構成 ファイアウォール装置で情報系、DMZネットワークを 分離しエッジサーバ、閲覧PCを置いているので既存 ネットワークに影響がない 閉域ネットワーク網でのクラウド接続 インターネットからの攻撃を受けない 発電所 クラウド クラウドの入口でヤキュリティ対策 IPS/IDS IPフィルタリング 閲覧PC DMZネットワーク ファイアウォ トウェイル 情報ネットワーク 閉域網 仮想 UTM 装置 仮想サ コントローラ PC プラント 管理システム 独立した仮想サーバ 制御ネットワーク 他プラントのシステムの影響を PLC PLC DCS 受けない

図3 セキュリティ基本思想 Basic concept for security

て作られている。微小な破孔による噴破を検知できるモデルであることと,燃料などの影響で運転状態が変化しやすいCFBボイラの特性に対して環境変化に対応したロバストネス(外乱の影響によって変化することを阻止する内的な仕組み)が特長であり,噴破が拡大してボイラが大きく破損することの防止や,従来に比べて計画的な停止操作および補修計画を立てられることが期待される。また,CFBボイラにとって重要な循環材の異常に対して早期検知が可能で,循環材の固着や流動不良などの防止もにも対応が可能である。

(3) 本システムを使い続けることによってシステム上に運転データ、評価結果が蓄積され、さらに学習が進む。これにより評価精度を上げることができ、より正確な評価とともに運用上のノウハウが深化する。

# 4 IZANA™の現状評価

#### (1) 通信環境

現在は主に短いサイクルでデータを収集し、比較的長い時間をかけて変化や異常を捉えて評価している。プラント効率、循環材の変化、噴破といった時間単位での評価に対して有効な手段となっている。

#### (2) 評価機能

重要評価指数である効率の可視化、プラント運用における異常検知の可視化、異常を可視化したアラーム解析機能、技術伝承となるレポート機能および分析ツールなどについては、ユーザとともに作り上げる自由度も有し

ている。統計的手法や深層学習などの新しい技術については、その表示方法を含めて継続して開発を進め、プラント運用支援に有用なものを探求していく予定である。

#### (3) 運用支援

システム上の機能で評価結果を表示することによって、 24時間体制の支援を可能としている。さらに、運用支援 を担当する技術者に評価結果を発信することで、プラントの運用状態を共有し、早期のトラブル対応や適切な時 期の人的支援やメンテナンスが可能となる自由度も有し ている。

#### (4) 適用範囲

現状ではCFBボイラを中心とした発電プラントへの適用が可能であるが、今後はCFBボイラ以外への適用を進めていく予定である。

## 5 おわりに

- (1) IZANA™は、CFBボイラ発電プラントの製品知識や 運用ノウハウを組み入れてプラント運用を支援するシス テムである。さらにクラウドを活用することで運用ノウ ハウが蓄積され、活用の幅を広げることができる。
- (2) IZANA<sup>TM</sup>を使い続けることによって発電プラントの ノウハウが蓄積され、学習の成果として評価精度を上げ ることが可能となり、運用上のノウハウの伝承も可能と なる。

# カーボンリサイクル技術

# Carbon Recycle Technologies

立 川 彩 子\* Ayako TACHIKAWA 中條晃伸\* Terunobu NAKAJYO

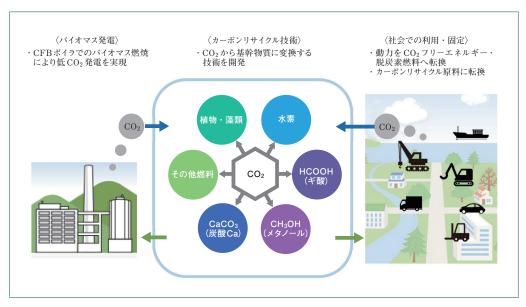


図 1 SHIが目指すカーボンリサイクル SHI's carbon recycle vision

#### 1 はじめに

27

2021年4月、日本の2030年度の温室効果ガス削減量目標値を「2013年度比46%削減」とすることが首相より表明された。日本国内の2013年度の二酸化炭素(CO2)排出量は13.1億tであり、エネルギー起源の排出が87.7%を占めている。2030年に温室効果ガスの排出量を46%削減し、2050年にカーボンニュートラルを達成するには、再生可能エネルギー比率を上げるとともに、CO2を回収して利活用するカーボンリサイクル(CR: Carbon Recycle)技術や、回収したCO2を地中に貯留する(CCS: Carbon Capture and Storage)技術の社会実装が必要である。

CR技術は、 $CO_2$ を炭素資源として捉え、回収して再利用する技術である。経済産業省資源エネルギー庁が作成したカーボンリサイクルロードマップ<sup>(1)</sup>の分類によると、CRは①化学品、②燃料、③鉱物、④その他の4つに大別される。①は炭素 (C) を含む化合物やバイオマス由来の化学品やオレフィンなどの汎用物質への変換、②は合成燃料、バイオ燃料およびガス燃料化、③はコンクリート、炭酸塩および炭素として固定、④は $CO_2$ を空気から直接回収する技術 (DAC: Direct Air Capture) などのネガティブ・エミッションへの貢献である。

当社は、化石燃料を使用する装置や機械を製造・販売しており、製品使用時のCO<sub>2</sub>排出量削減は喫緊の課題である。このことから、我々は環境・エネルギー分野を重点課題と位置づけ、省エネルギーや電化、燃料転換の検討とともに、排出

ガスをターゲットとしたCR技術の検討を進めている。

図1に、当社が目指すCRの姿を示す。バイオマス発電や機械から排出される $CO_2$ をカーボンリサイクルし、地域社会での利用や固定を目指している。前述のCR燃料合成技術のほか、分類の①に該当するホウ素ドープダイヤモンド(BDD: Boron Doped Diamond)電極での電気化学還元、②に該当する藻類培養、③に該当する灰を使った炭酸塩化の技術開発を行っている。本報では、それぞれの技術について概説する。

# 2 SHIのカーボンリサイクル技術

#### 2.1 電気化学還元

CO2の電気化学還元の歴史は古く、1914年にはFischerら<sup>(2)</sup>によってアマルガム電極でのギ酸生成が報告されている。以降も銅(Cu)などの各種金属電極を使った電気化学還元<sup>(3)</sup>が検討されてきたが、複数の生成物が同時に出てきてしまう選択性や、電極寿命に課題があった。当社では、学校法人慶應義塾大学(栄長研究室)の指導の下、CO2をBDD電極で電気化学還元し、ギ酸あるいは合成ガス(一酸化炭素(CO)+水素(H2))を生成する研究を行っている。BDD電極には電位窓が広いという特長があり、水の電気分解が起きにくく、CO2還元反応を選択的に起こす状態を作り出すことが可能なことから、所望の生成物に対して高いファラデー効率での変換が可能である。また、物理化学的に安定しているので実際に運転する際の安定性や耐久性が期待できる。生成物であるギ酸は化学製品の原料のほか、水素キャリアとしても期待されている。合成ガスについては、化学製品の原料として使用することを

\*技術本部 住友重機械技報 No.206 2022







図3 培養した藻類 Cultured algae

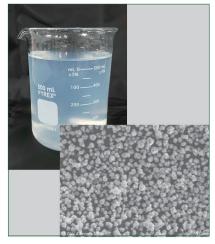


図4 炭酸塩化 Carbonation

想定している。

図2に、実験で使用している電解セルを示す。現在、ラボレベルでの試験を実施しており、90%以上のファラデー効率で $CO_2$ をギ酸あるいは合成ガスに変換できることを確認している。一方で、大規模化に向けて電流密度を上げること、電極面積を大きくすることに加え、セルのスタッキング設計が課題となっている。今後数年でこれらの課題を解決し、実証試験フェーズに進む予定である。

# 2.2 藻類培養

藻類は成長スピードがほかの植物と比べて圧倒的に速く、 藻類培養は大気中あるいは排気ガス中の $CO_2$ 回収に適した手 段である。現在、多くの企業や研究機関が藻類培養に取り組 んでおり、化石燃料の代替にすべくプロジェクトが進んでい る。しかし、藻類を培養して有価物を精製するには多くのコ ストとエネルギーを必要とし、現時点での商業化の成功例は 健康食品と色素のみで数少ない。当社では、発電所などで発 生する $CO_2$ を使用して藻類を培養・育成し、抽出および精製 を行わずにより低コストで燃料化する方法について検討を重 ねている。

現在は成長速度の速い藍藻類に注目して培養を行っており(図3),規模を拡大したときの培養条件の最適化を目指して研究を続けている。将来的には発電所の近くで藻類を培養し、その藻類を燃料として電気を作り、排出されたCO<sub>2</sub>を藻類培養に使うような、地域で炭素が循環するカーボンサイクルを作ることを目指したい。

#### 2.3 炭酸塩化

炭酸カルシウム  $(CaCO_3)$  は $CO_2$ よりもギブスの自由エネルギーが低く、 $CO_2$ とカルシウム (Ca) を反応させて $CaCO_3$  に変換する際に、撹拌やポンプなどの動力以外のエネルギーを必要としない。当社では、バイオマス発電所から排出される $CO_2$ を燃焼灰中のCaと反応させて、 $CaCO_3$ として固定する技術の開発を行っている。

燃焼灰の成分であるCaを溶媒中に溶出した後に、CO2を吹き込んでCaCO3を取り出すIndirect方式を採用しており、性

状の良い $CaCO_3$ を得ることを可能とした( $\mathbf{図4}$ )。 $CaCO_3$ は、ゴムやプラスチックなどさまざまな用途で使用されるが、販売価格が安いことから、より高付加価値化を目指すか、別のプロセスへの適用を検討している。現在はCaを溶媒に溶出させる際の溶出率向上と、 $CO_2$ を反応させる際の効率向上を検討中であり、2030年までの実用化を目指している。

また、海水中に含まれるCaを使いCO<sub>2</sub>を固定する技術も検討している。燃焼灰を使ってCO<sub>2</sub>を固定する場合は、灰に含まれるCa量でCO<sub>2</sub>固定量が決まってしまうが、海水中のCaを使用できればCO<sub>2</sub>固定量に制限がかからない。この技術は、沿岸の発電所や海洋での実用化を目指して検討を進めている。

#### 3 おわりに

本報では、当社で技術検討をしている3つのCR技術について概説した。世界中でCR技術の開発は行われているが、 $CO_2$ を大量に、エネルギーをかけずに変換する技術はまだ出てきていない。今後も多くの技術が開発されると考えられており、当社でも2030年までの上市を目指し、技術開発を進めていく。

#### (参考文献)

- 経済産業省カーボンリサイクルロードマップ(https://www.meti. go. jp/press/2021/07/20210726007/20210726007.pdf).
- (2) F. Fischer and O. Przizza, Ber. Deut. Chem. Ges., 47, 256(1914).
- (3) Y. Hori, K. Kikuchi and S. Suzuki, Chem. Lett., 1985, 1695.

# 住友重機械技報第206号発行に当たり

住友重機械技報第206号をお届け致します。

本誌は、当社が常々ご指導いただいている方々へ、最近の新製品、新技術をご紹介申し上げ、 より一層のご理解とご協力をいただくよう編集したものです。

本誌の内容につきましては、さらに充実するよう努めたいと考えますが、なにとぞご意見 賜りたく、今後ともよろしくご支援下さるよう、お願い申し上げます。

なお、貴組織名、ご担当部署などについては、変更がございましたら裏面の用紙にご記入 のうえ、FAX でお知らせいただきたくお願い申し上げます。また、読後感や不備な点を簡単 に裏面用紙にご記入願えれば幸いに存じます。

2022年3月

〒 141-6025 東京都品川区大崎2丁目1番1号 (ThinkPark Tower) 住友重機械工業株式会社 技術本部 技報編集事務局

(宛先) ————————————————————————————————————	(	<b>経信元)——</b>
	貴組織名	
住友重機械工業㈱	担当部署	
技術本部 技報編集事務局 行	氏 名	

TEL No. FAX No.

FAX 横須賀 046 - 869 - 2357

	住友重機械技報第206号の送	付先の確認と読後感などの件	
送	(旧送付先)	(新送付先)	
付	送付番号	送付番号	
ניו	組織名称	組織名称	
先	担当部署		
変	所 在 地		
_	〒	₹	
更			
新	新しい部署ができた場合ご記入下さい。		
規			
\ <u>\\</u>	組織名称		
送	担当部署		
付	所 在 地		_LL <sub>T</sub>
	77 在 地	必要部数	部
先	Ŧ		部
先本			 
先本号	Ŧ		部
先本号の	Ŧ		
先本号	Ŧ	必要部数	
先本号の読	〒1. 本号で, 一番関心を持たれた記事は。  2. 本号を読まれたご感想をお知らせ下さ	必要部数	
先本号の読後	〒 1. 本号で, 一番関心を持たれた記事は。 2. 本号を読まれたご感想をお知らせ下さ	必要部数 い。(○印でご記入下さい。)	
先本号の読後感	〒       1. 本号で、一番関心を持たれた記事は。         2. 本号を読まれたご感想をお知らせ下されて       2 特	必要部数 い。(○印でご記入下さい。)	
先本号の読後感に	〒       1. 本号で、一番関心を持たれた記事は。         2. 本号を読まれたご感想をお知らせ下されて       2 特	必要部数 い。(○印でご記入下さい。)	

# 主要営業品目

#### 変減速機、インバータ

●機械式減速機:[同心軸]サイクロ減速機, サイクロギヤモータ アルタックス、精密制御用サイクロ減速機、コンパワー遊星歯車 減速機, [平行軸]パラマックス減速機, ヘリカルバディボックス, プレストギヤモータ, [直交軸]パラマックス減速機, ハイポニッ ク減速機, アステロ直交ギヤヘッド, ベベルバディボックス, ラ イタックス減速機, HEDCON ウォーム減速機, 小形ウォーム減速 機 •変速機:[機械式変速機]バイエル無段変速機,バイエル・ サイクロ可変減速機, [電気式変速機]インバータ, インバータ搭 載ギヤモータ, サーボドライブ, DC ドライブ

サイクロ, アルタックス, コンパワー, パラマックス, バディボックス, プレスト, ハイポニック滅速機,アステロ,ライタックス,HEDCON,バイエルおよびバイエル・ サイクロは, 住友重機械工業株式会社の登録商標です。

#### プラスチック加工機械

● プラスチック加工機械:射出成形機,射出吹込成形機,ディスク 成形機, セラミックス成形機 ● フィルム加工機:押出機, フィルム製 造装置, ラミネート装置 ● IC 封止プレス ● 成形システム・金型: 射出成形用金型, PET システム, インジェクションブロー成形シス テム,インモールドラベリング成形システム

#### レーザ加工システム

・レーザドリル装置・レーザアニール装置・YAG レーザと加 T.システム

#### 半導体・液晶関連機器

● イオン注入装置 ● 成膜装置:(太陽電池, タッチパネル, 有機EL 用) プラズマ薄膜形成システム • 精密位置決め装置 XY ステージ モーションコーポネントライン駆動用制御システムマ イクロマシン ●レーザアニール装置 ●ウエハ研削装置

●環境・エネルギー関連プラント:循環流動層(CFB)ボイラ、ロー タリーキルン式産業廃棄物処理施設 ● 大気関連プラント:電気集 塵装置. 灰処理装置 ● 水関連プラント: 上水処理施設. 下水処理施 設,浸出水処理施設 ●産業廃水処理装置

#### 加速器, 医療機器, 精密機器, 極低温機器, 超電導磁石

● イオン加速器: サイクロトロン, ライナック, シンクロトロン 子線照射装置 • 医療機器:PET診断用サイクロトロン・CYPRIS, 標識化合物合成装置,陽子線治療システム ●冷凍機:パルス チューブ冷凍機、4KGM冷凍機、MRI用冷凍機、クライオポンプ ● 人工衛星搭載観測装置冷却システム ● 超電導磁石: ヘリウム フリー超電導マグネット

CYPRIS は、住友重機械工業株式会社の登録商標です。

西条工場 〒799-1393 愛媛県西条市今在家1501番地

晃

事 務 局 技術本部

編集協力 (株)千代田プランニング

#### 物流・パーキングシステム

●自動倉庫システム ●FMS/FAシステム ●無人搬送システム • 機械式駐車場

#### 金属加工機械

鍛圧機械:フォージングプレス,油圧プレス,フォージングロール, 超高圧発生装置 • 工作機械, クーラント処理装置 • SPS(放電プ ラズマ焼結機)

#### 運搬荷役機械

連続式アンローダ、港湾荷役クレーン(コンテナクレーン、タイヤマ ウント式ジブクレーン, タイヤマウント式 LLC), トランスファクレーン, ジブクレーン、ゴライアスクレーン、天井クレーン、製鋼クレーン、 自動クレーン、コイル搬送台車、ヤード機器(スタッカ、リクレーマ、 スタッカ/リクレーマ),シップローダ,ベルトコンベアおよびコン ベアシステム、リフティングマグネット装置、コークス炉移動機械

#### 船舶海洋

船舶:油槽船,石油製品運搬船

#### 化学機械、プラント

● 一般プラント:紙・パルプ製造装置,化学装置,原子力装置 ●圧 力容器:リアクタ, 塔, 槽, 熱交換器 ● 撹拌混合システム:マック スブレンド撹拌槽,スーパーブレンド(同心2軸型撹拌槽),バイ ボラック (横型2軸反応装置)

マックスブレンドおよびバイボラックは, 住友重機械プロセス機器株式会社の登録 商標です。

#### 建設機械、フォークリフト

油圧式ショベル, 杭打機, 道路舗装機械, クローラクレーン, 基礎機械, フォークリフト

# タービン, ポンプ

蒸気タービン, プロセスポンプ

#### その他

航空用機器, 精密鍛造品, 防衛装備品(各種機関銃, 機関砲およびシス テム)

※文章中のソフトウェア等の商標表示は、省略しております。

# 事業所

社 〒 141-6025 東京都品川区大崎2丁目1番1号 (ThinkPark Tower) 技術研究所 〒237-8555 神奈川県横須賀市夏島町19番地 本 関西支社 〒530-0005 大阪市北区中之島2丁目3番33号(大阪三井物産ビル) 技術研究所 〒792-8588 愛媛県新居浜市惣開町5番2号 (新居浜) 中 部 支 社 〒 461-0005 名古屋市東区東桜1丁目10番24号(栄大野ビル) 九州支社 〒812-0025 福岡市博多区店屋町8番30号(博多フコク生命ビル) 〒 188-8585 東京都西東京市谷戸町2丁目1番1号 田無製造所 〒 263-0001 千葉市稲毛区長沼原町731番1号 千葉製造所 〒237-8555 神奈川県横須賀市夏島町19番地 横須賀製造所 名古屋製造所 〒 474-8501 愛知県大府市朝日町6丁目1番地 本号に関するお問い合わせは、技術本部技報編集事務局(電話番号 は下記)宛お願い致します。 岡山製造所 〒713-8501 岡山県倉敷市玉島乙島 8230番地 愛媛製造所 〒792-8588 愛媛県新居浜市惣開町5番2号 新居浜工場 住友重機械工業株式会社のホームページ http://www.shi.co.jp/

# 技報編集委員

住友重機械技報 員 鈴木 哲史 阿部 昌博 委 委 員 第206号 非売品 大西 良孝 白澤 克年 井上 千晶 村澤 崇 2022年3月10日印刷 3月20日発行 梶谷 純平 柴田 雅也 発 行 住友重機械工業株式会社 長部 洋介 齋藤 正樹 〒141-6025 東京都品川区大崎2丁目1番1号 有吉 政博 坂根 (ThinkPark Tower) 剛 石川 賢治 石倉 武久 お問い合わせ電話 横須賀 046-869-2300 諏訪 義和 伸章 鱰 発 行 人 千々岩納彦 前野 亮一 幾島 悠喜 伊藤



