

課題番号: 1G-2002

研究課題名: 水蒸気回収膜を用いた新規な
環境配慮型廃棄物処理システムの実証

体系番号: JPMEERF20201G02

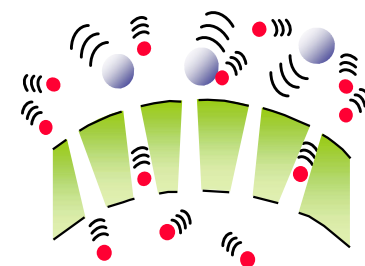
重点課題: 主 ②ビジョン・理念の実現に向けた研究・技術開発
副 ⑤災害・事故に伴う環境問題への対応に貢献する
研究・技術開発

研究代表機関: 広島大学

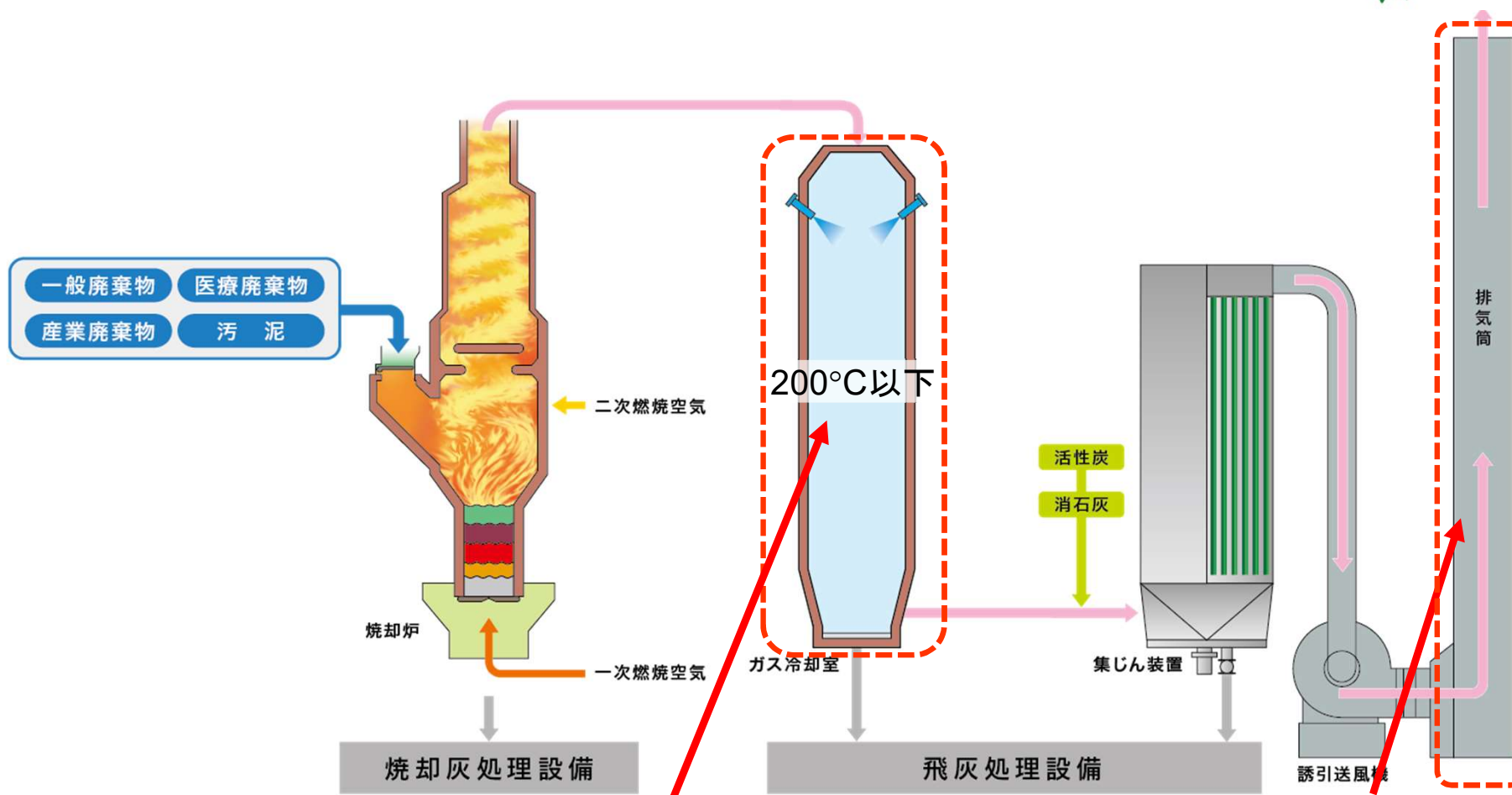
研究代表者: 都留稔了

研究実施期間: 2020年4月～2022年3月(2年間)

研究分担機関: 株式会社プランテック



1. 研究の背景と目的: 廃棄物焼却炉の問題点



一般廃棄物

- 日本では80%が焼却処理
- 50%が水分

水噴霧による急冷

- ダイオキシン対策(900°C → 200°C以下)
- 廃棄物の2倍量 → 湯水時には焼却炉停止
- 廃熱ボイラーでも水噴霧

白煙防止対策

- 白煙 (水蒸気の凝縮) 防止のため再加熱

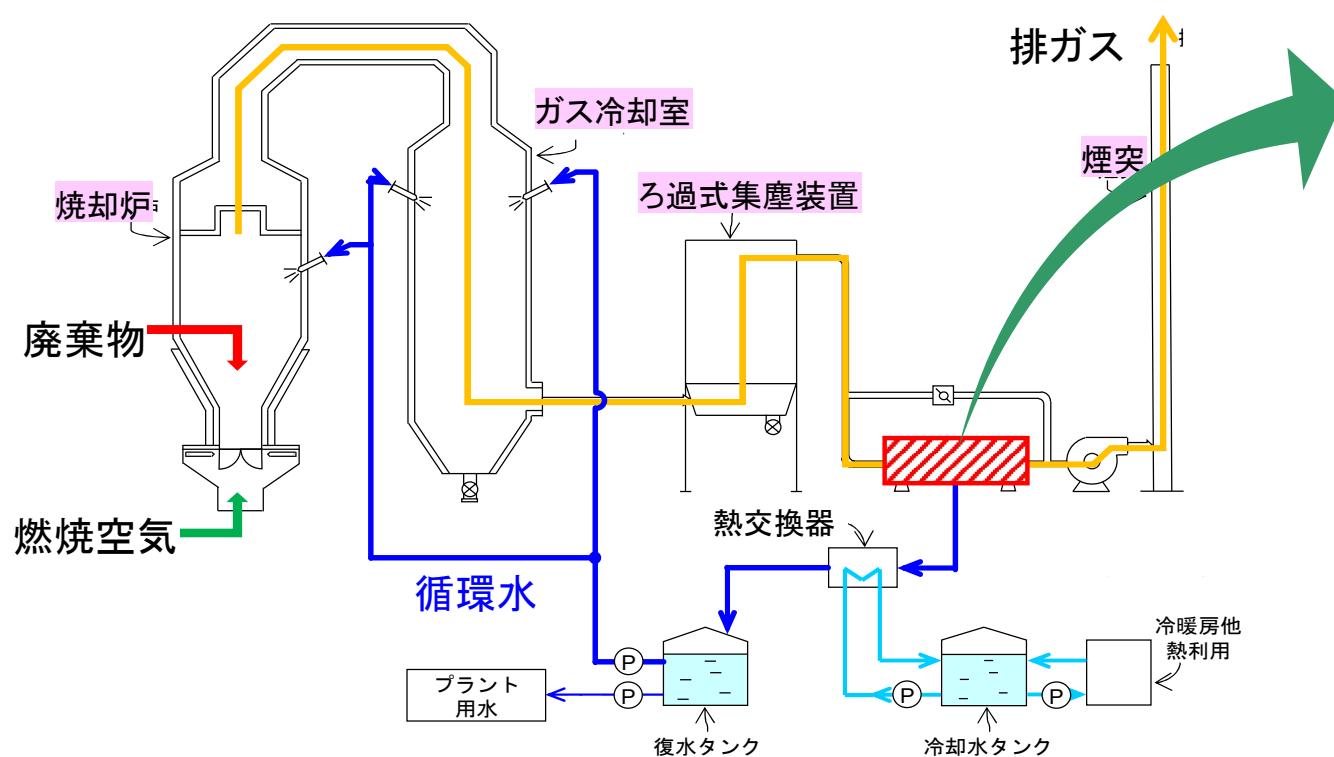
オルガノシリカ膜を用いた高温排ガスからの水蒸気回収・再利用を提案と実証

1. 研究の背景と目的: 廃棄物処理システムの提案

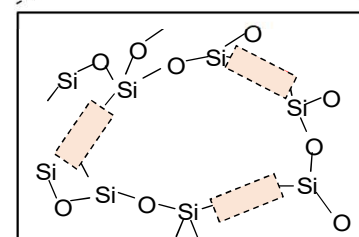
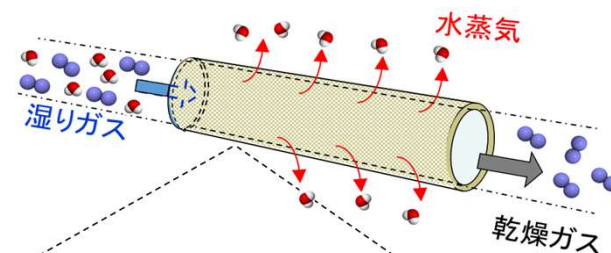
水蒸気回収膜を用いた新規な環境配慮型 廃棄物処理システムの実証

水蒸気回収膜を用いて排ガス中の水分を回収し、冷却噴霧水・プラント用水として再利用

本研究提案技術 Concept: 廃棄物・排ガスから水!



オルガノシリカ膜を用いた
水蒸気回収膜ユニット



- ✓ 高透過・高選択
- ✓ 水熱安定性

- 排ガス中の水蒸気を回収
- 冷却噴霧水・プラント用水に再利用
- 煙突からの白煙抑止効果
- 潜熱エネルギーの回収

⇒ 2020-2021年度環境研究総合推進費 環境問題対応型研究 (技術実証型)

2, 3. 研究開発目的と目標

研究代表者
都留 稔了 (広島大学)

【サブテーマ1】 (広島大学)

水蒸気回収膜の開発と透過性評価

主な研究内容

- 水蒸気回収膜の開発と高性能化
- 模擬ガスによる水蒸気回収膜の評価
- ラボ長期試験

【サブテーマ2】 (株)プランテック)

実ガスを用いた実証試験による評価

主な研究内容

- 水蒸気回収プロセスの詳細設計
- 経済性評価
- ベンチ試験

【全体目標】

高温高湿条件で使用可能な水蒸気回収膜を開発し、焼却炉排ガスからの水蒸気分回収システムを提案し実証する。

具体的には、開発したシリカ膜を稼働中の処理量30t/日規模の廃棄物焼却施設に実装し、3か月以上のベンチ試験を行う。さらに、その運転に基づき、想定される他の水回収プロセスと比較を行い、CO₂削減量および水削減量を実プラント規模においてシミュレーションを行い、提案プロセスの優位性を明確にする。その結果に基づき、パイロットスケールでのシステム設計を行ない、「次世代事業」への応募を目標とする。

3, 4. 研究開発目的と目標【サブテーマ1】

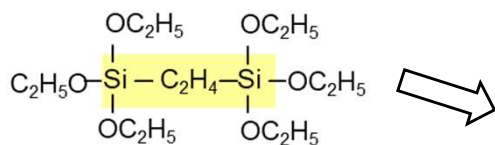
－ 水蒸気回収性能評価, 膜高性能化 －

150°Cでの水蒸気透過率 $> 1 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、水蒸気選択率 ($\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$) > 100 、模擬ガスにより1ヵ月以上の膜安定性を有するオルガノシリカ膜を開発する。

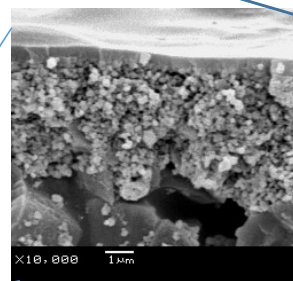
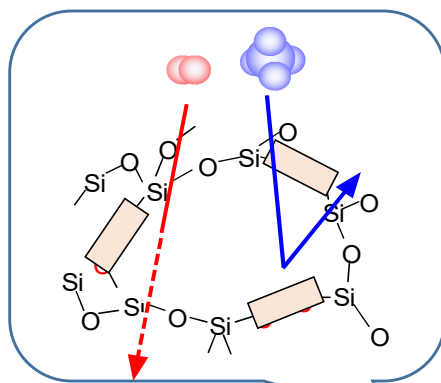
・高温高湿条件 (150°C、水蒸気分圧 50–100kPa) で1ヵ月以上の膜安定性を有し、高い水蒸気選択透過性 ($1 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、水蒸気選択率 ($\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$) > 100) を有するオルガノシリカ膜を開発する。さらに、塩化水素については、開発膜によって濃度低減可能なこと、ラボレベルでの長期曝露試験 (1ヵ月以上) を行い実プラント相当の酸性ガス存在下における膜安定性を明らかとする

架橋型アルコキシシラン

BTESE ($\text{SiC}_2\text{H}_4\text{Si}$): C2



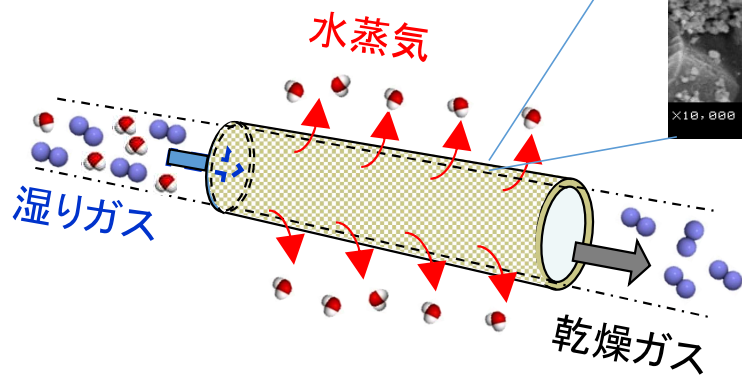
加水分解・縮合



分離層

中間層

支持層



(1年目)

①水蒸気回収膜の開発と高性能化

✓ ゾル調製条件

②模擬ガスによる水蒸気回収膜の評価

✓ 操作条件: 水蒸気分圧, 温度

✓ ガス種の影響

✓ 酸性ガス: HClの分離性

(2年目)

①水蒸気回収膜の開発と高性能化

✓ 透過性の最適化

分離層および中間層

②ラボ長期試験

✓ 膜安定性

✓ 酸性ガスへの加速試験・安定性

3, 4. 研究開発目的と目標【サブテーマ2】 － 実ガスを用いた実証試験による評価 －

サブテーマ1で開発したシリカ膜性能に基づき、水回収プロセスを設計し、稼働中の廃棄物焼却システムに実装する。3か月以上のベンチ試験を行ない、運転条件の検討を行い、膜分離ユニットによる水回収率50%を得る条件を明確にする。さらに、その運転に基づき、想定される他の水回収プロセスとの比較を行なう。CO2削減量および水削減量を実プラント規模においてシミュレーションを行い、提案プロセスの優位性を明確にする。本提案プロセス展開の可能性の調査を行う。

(1年目)

□ 水蒸気回収プロセスの詳細設計

① 水蒸気回収

膜ジュール形状

運転条件：圧力，温度

② 付帯設備

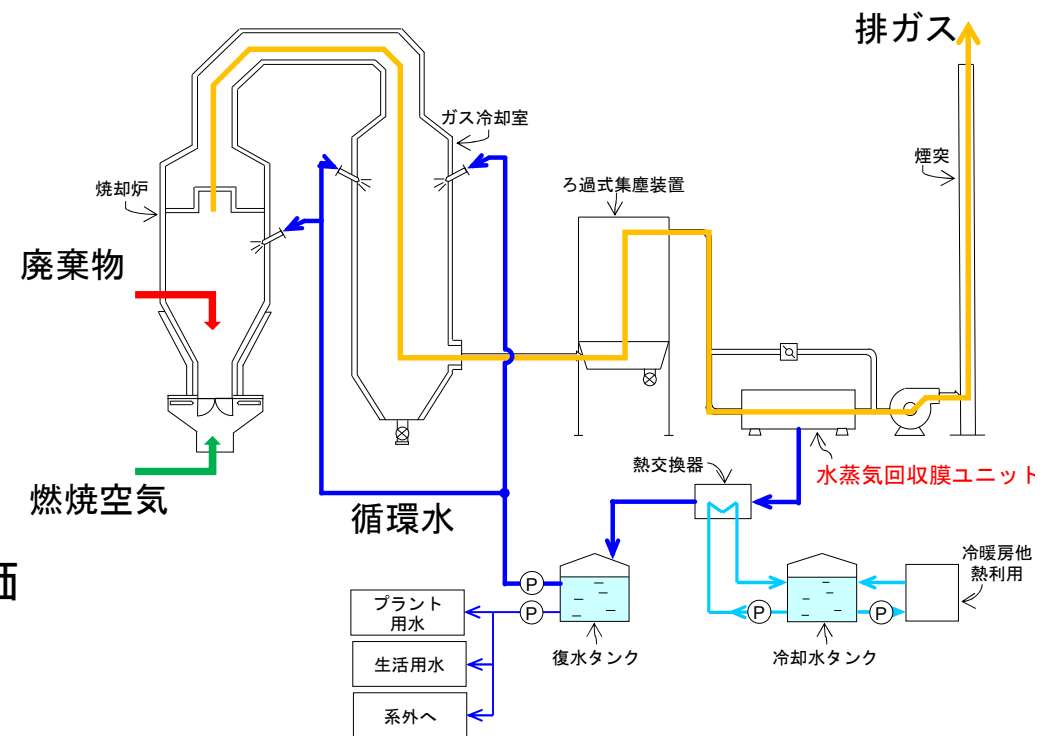
復水装置

□ サブテーマ1の結果に基づき経済性再評価

(2年目)

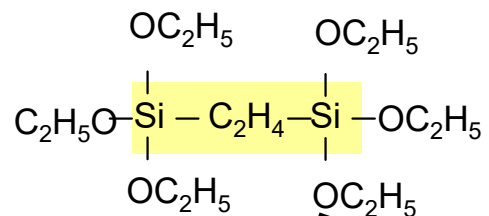
□ ベンチ試験

- 現在稼働中の廃棄物焼却施設に水蒸気回収試験装置を導入
- 3ヶ月の水蒸気回収特性・耐久性検証

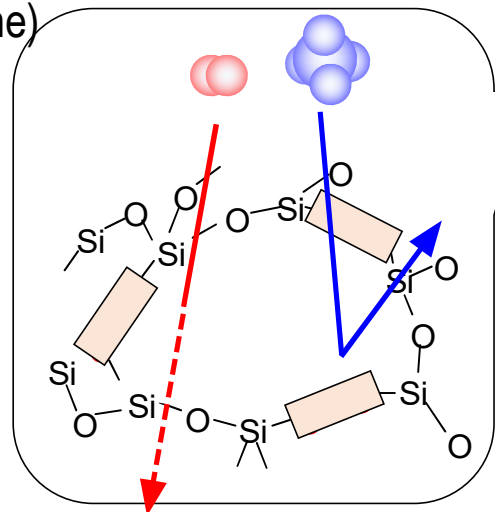


5-1. 水蒸気回収オルガノシリカ膜の開発

BTESE (bis(triethoxysilyl)ethane)



加水分解
and 縮合

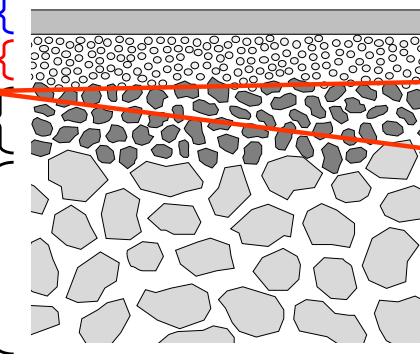


分離層 (<1nm)

中間層 (~1nm)

粒子層 (100nm)

α - Al_2O_3 支持体 ($d_p \sim 1 \mu\text{m}$)

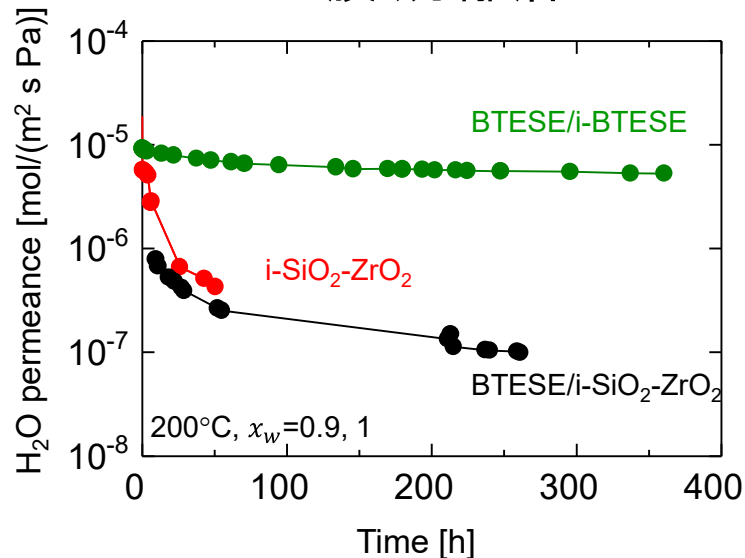


i-SiO₂ZrO₂

新規開発

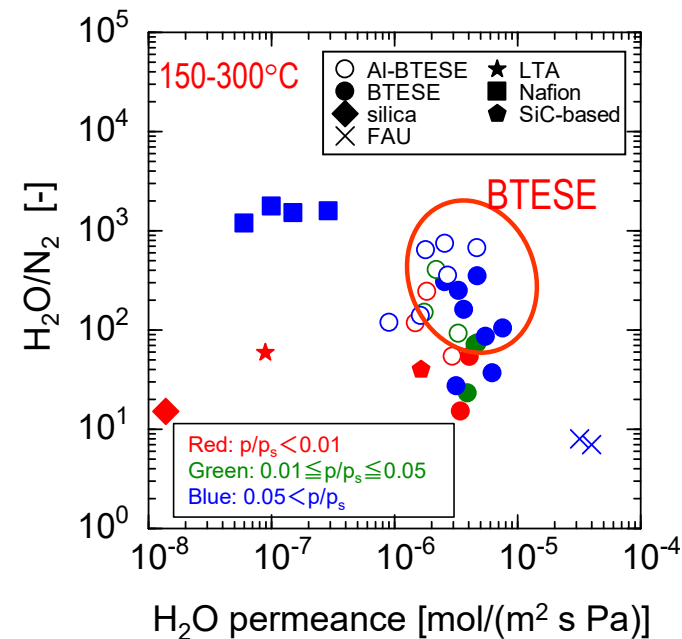
i-BTESE

✓ BTESE/i-BTESE膜 (分離層: BTESE, 中間層: i-BTESE)



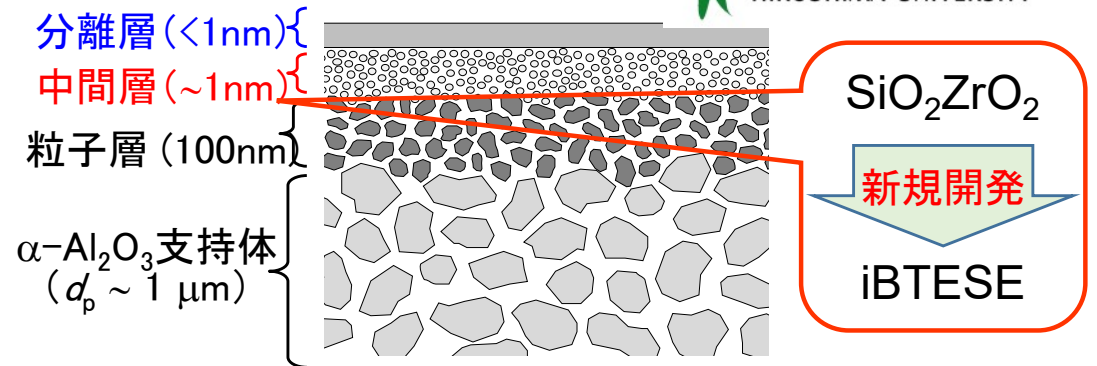
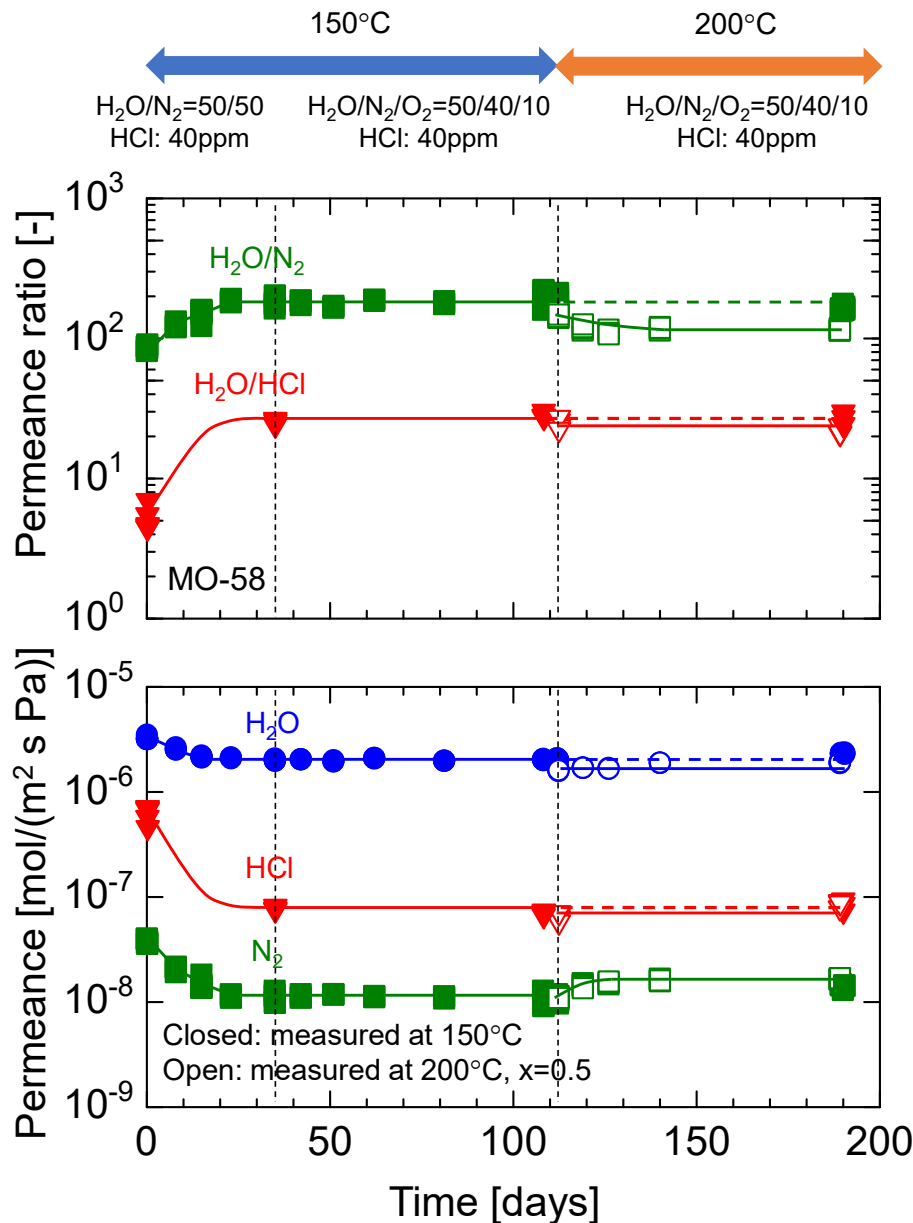
✓ 安定性: BTESE/i-BTESE > BTESE/i-SiO₂-ZrO₂
(新規開発) (従来膜)

✓ BTESE/i-BTESE: 長期水熱安定性
(150-200°C, 190日)



✓ 優れた水蒸気選択透過性

ラボでの膜透過性および安定性評価



0~112 days (150°C 暴露)

- 0~23 days
 H₂O透過率: やや減少, H₂O/N₂: やや向上
 → HClガスにより, 縮重合が促進
- 23~112 days
 H₂O透過率: 安定, H₂O/N₂: 安定, H₂O/HCl: 安定
 H₂O: 2.0×10⁻⁶ mol/(m² s Pa), H₂O/N₂=210, H₂O/HCl=28

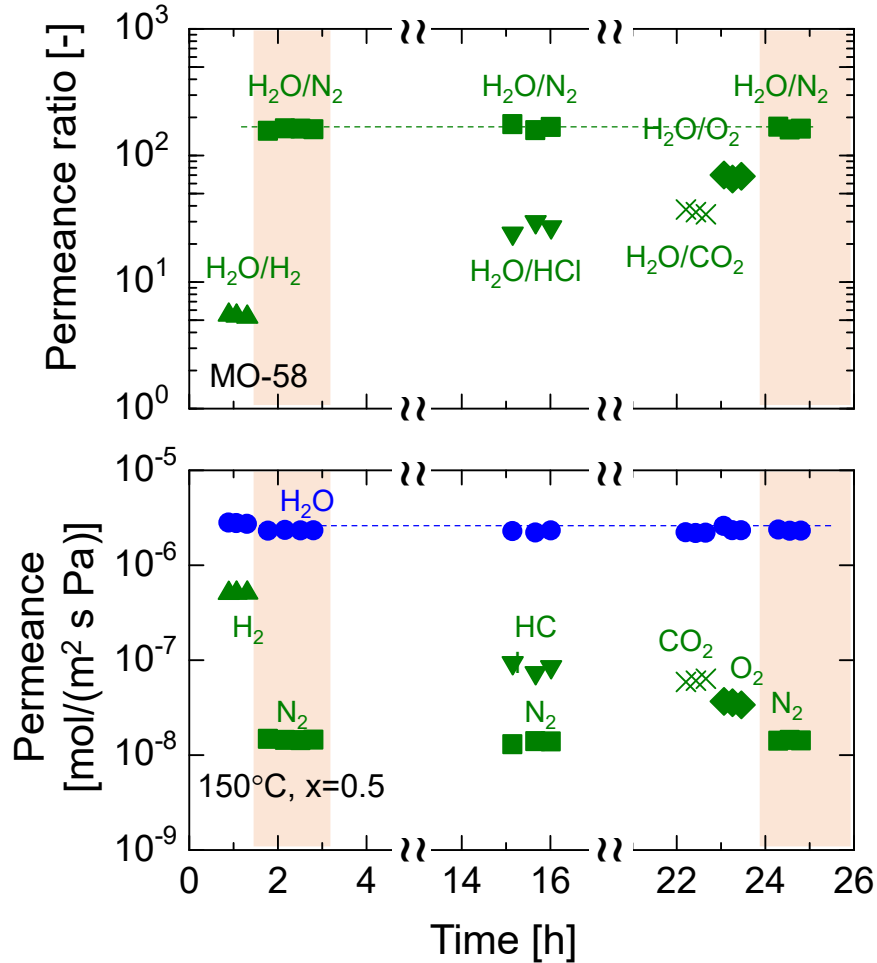
112~190 days (200°C 暴露)

- 200°C 暴露後 (Day 190)
 H₂O: 1.9×10⁻⁶ mol/(m² s Pa), H₂O/N₂=110, H₂O/HCl=22 (at 200°C)
 H₂O: 2.3×10⁻⁶ mol/(m² s Pa), H₂O/N₂=170, H₂O/HCl=27 (at 150°C)

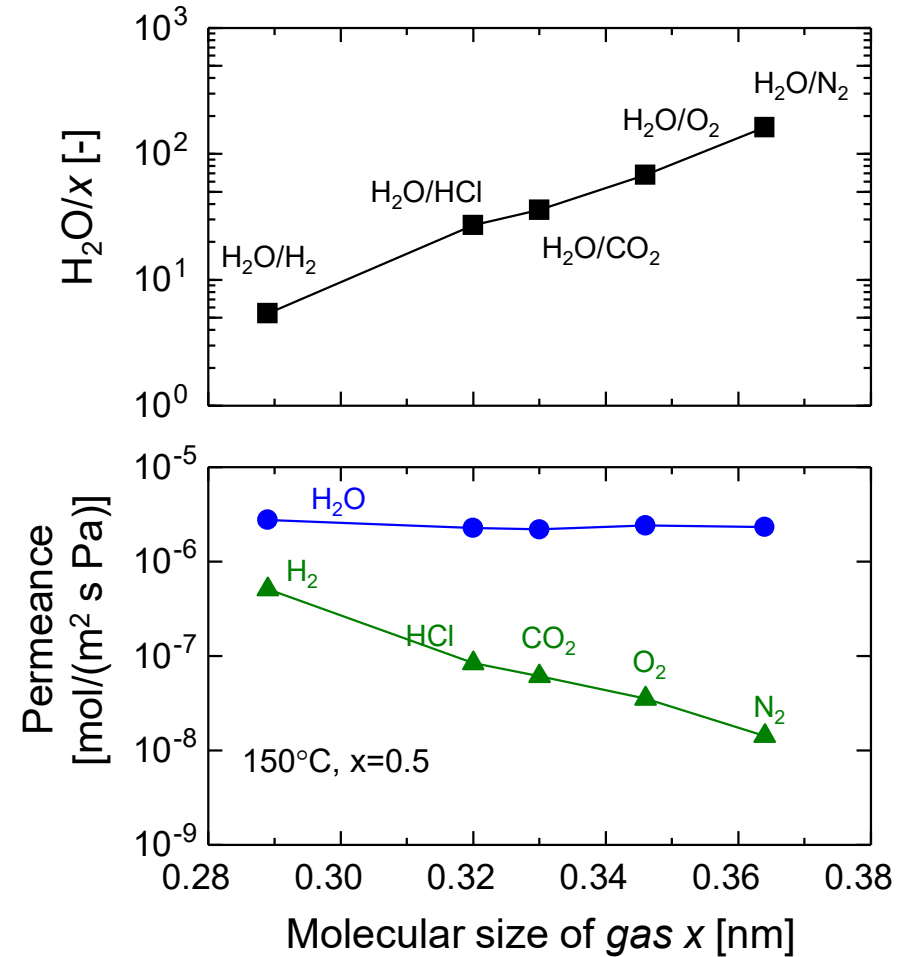
空気+酸性条件でも, 優れた選択透過性と安定性

経時変化：各種ガスとの混合系

透過特性の分子径依存性

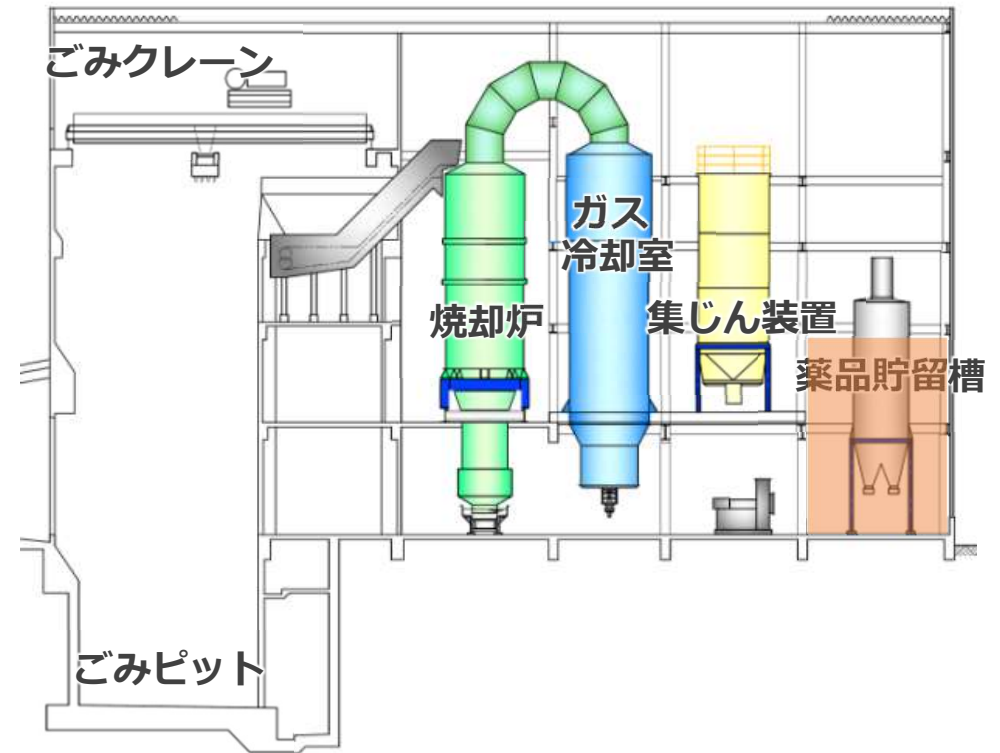


H₂O/O₂分離後も性能安定

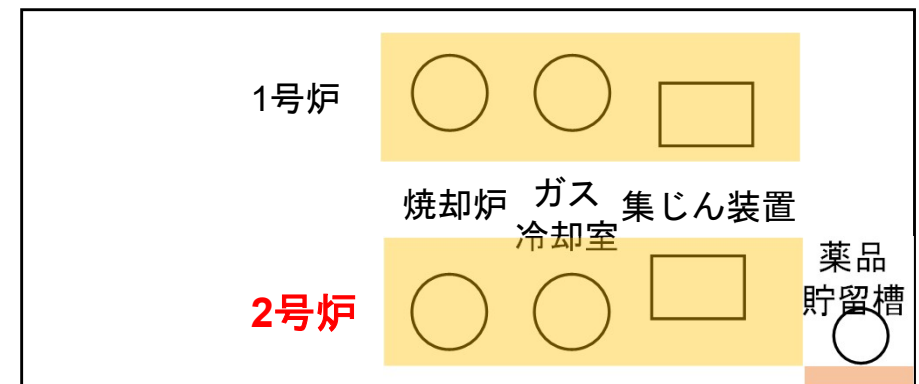


どのガスも分子ふるい的に分離

実証装置の設置

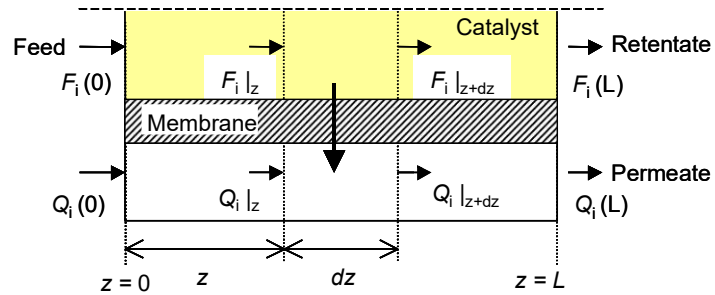


- ・ 実証実験には2号炉の排ガスを使用
- ・ ■部に装置を設置



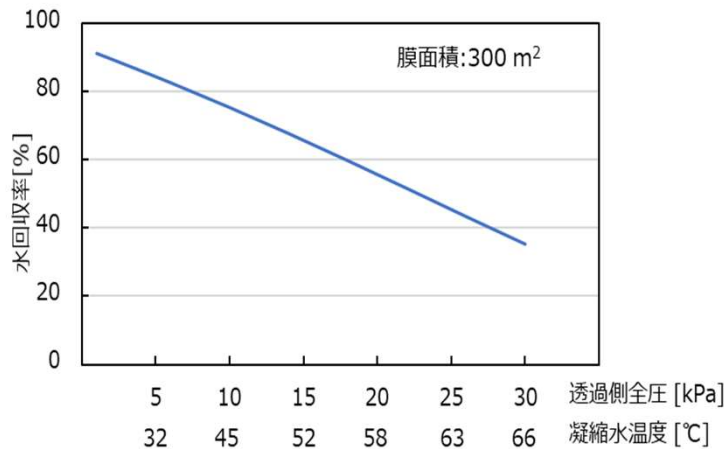
水蒸気回収膜モジュール: 概念設計と実装

膜分離プロセスシミュレーション



供給側: $\frac{dF_i}{dz} = v_i R_i w_{cat} - sP_i(x_i p_h - y_i p_l)$

透過側: $\frac{dQ_i}{dz} = sP_i(x_i p_h - y_i p_l)$



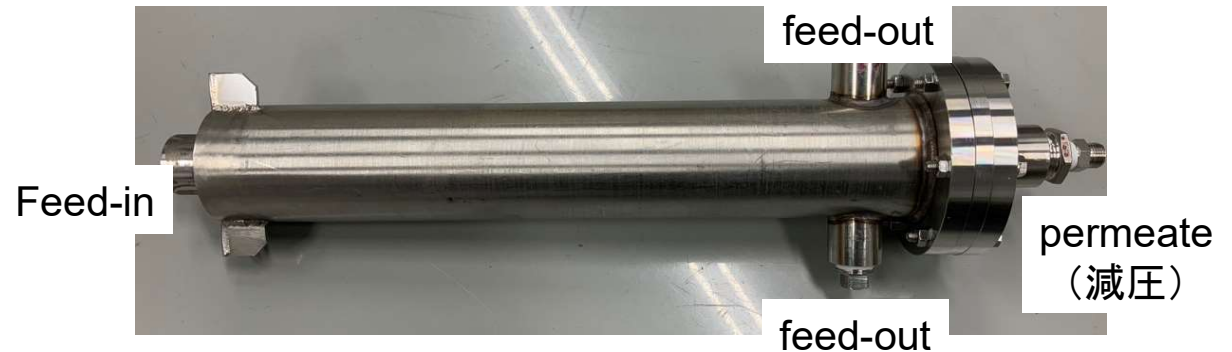
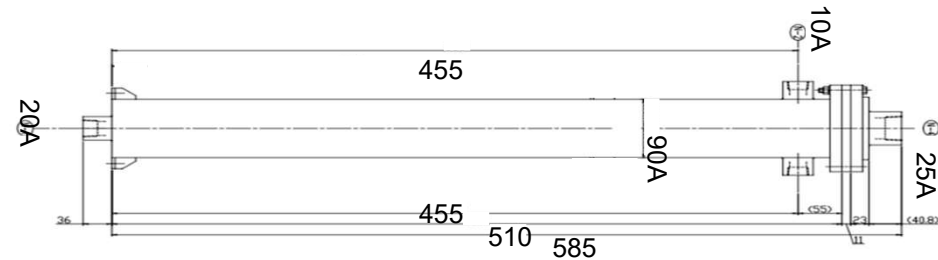
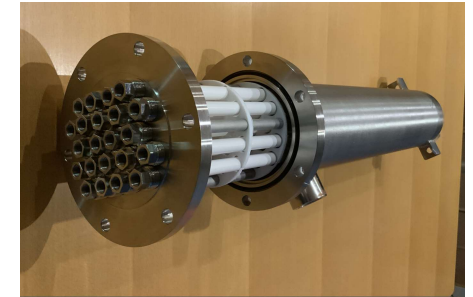
機器設計

経済性, 環境性評価

膜単管 (12Φx400)



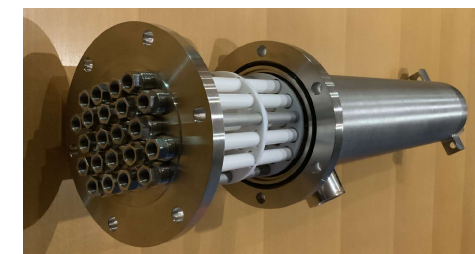
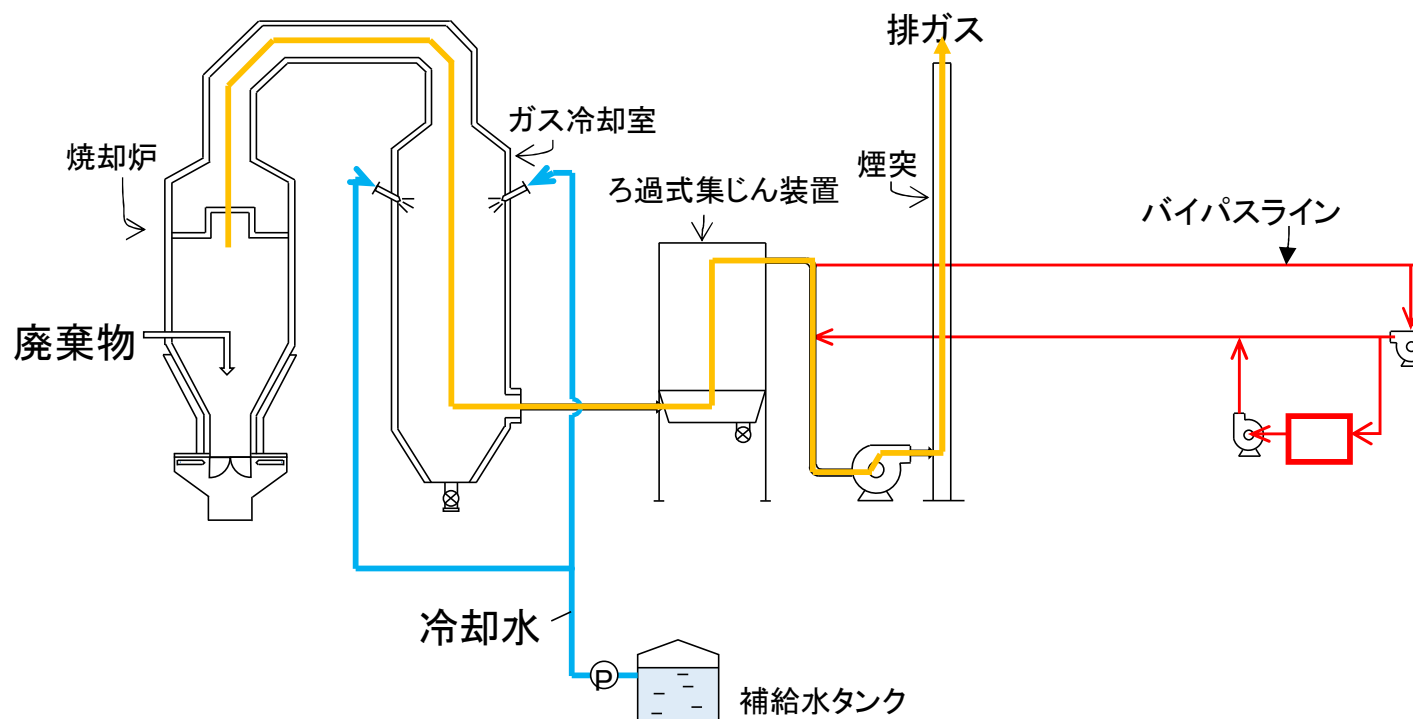
膜ヘッダー (22本設置可能)



- ✓ 膜: 12Φx32cm (有効長)
- ✓ 膜面積: 0.26m² (最大) (実プラント1/1000)
- ✓ ガス処理量: 1-10m³/h

実証試験：概要

実証プロセス

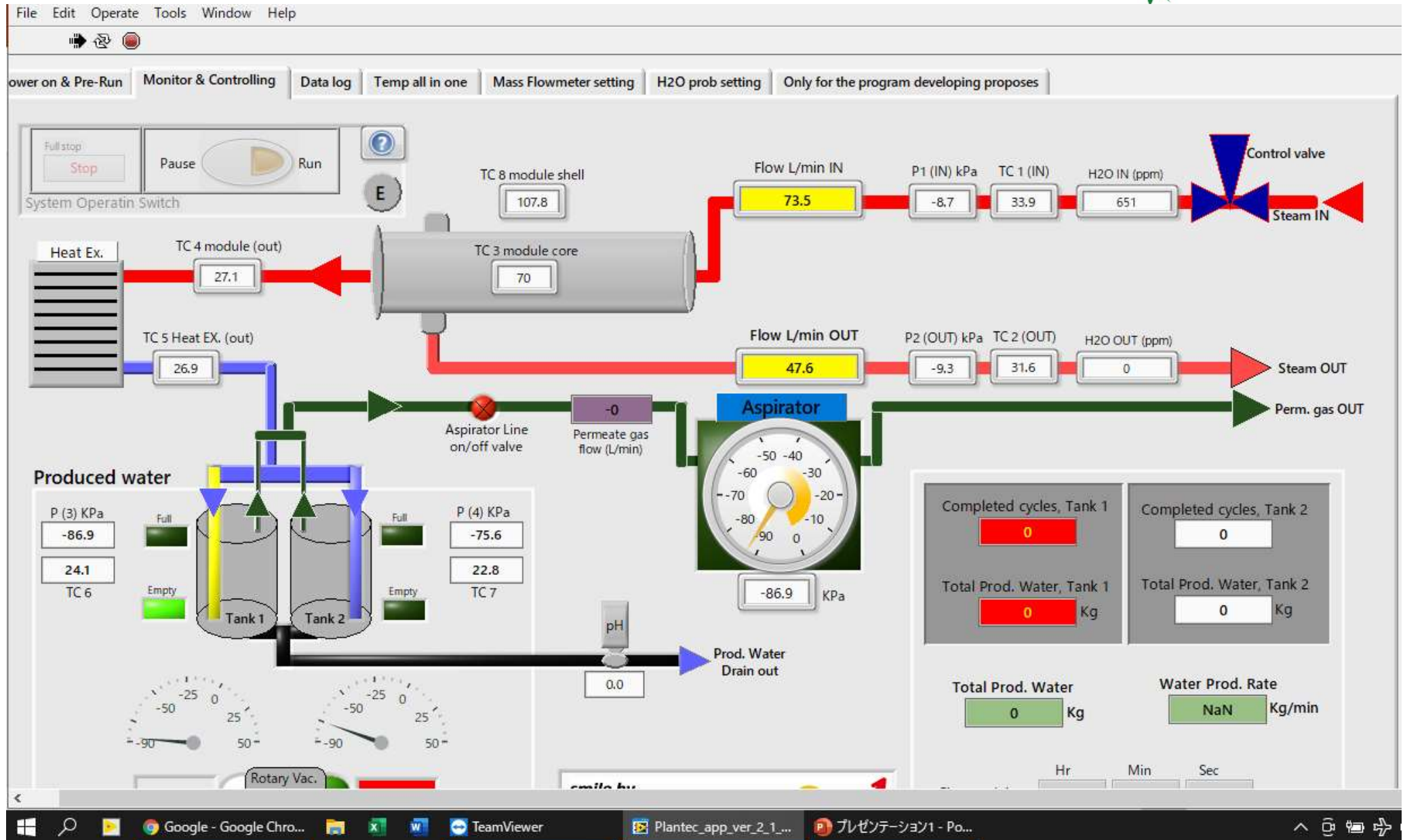


実施日	膜	ラインフィルター
2021/7/1-2	BTESE/i-BTESE	なし
2021/12/3-6	BTESE/i-SiO ₂ -ZrO ₂	あり

成果

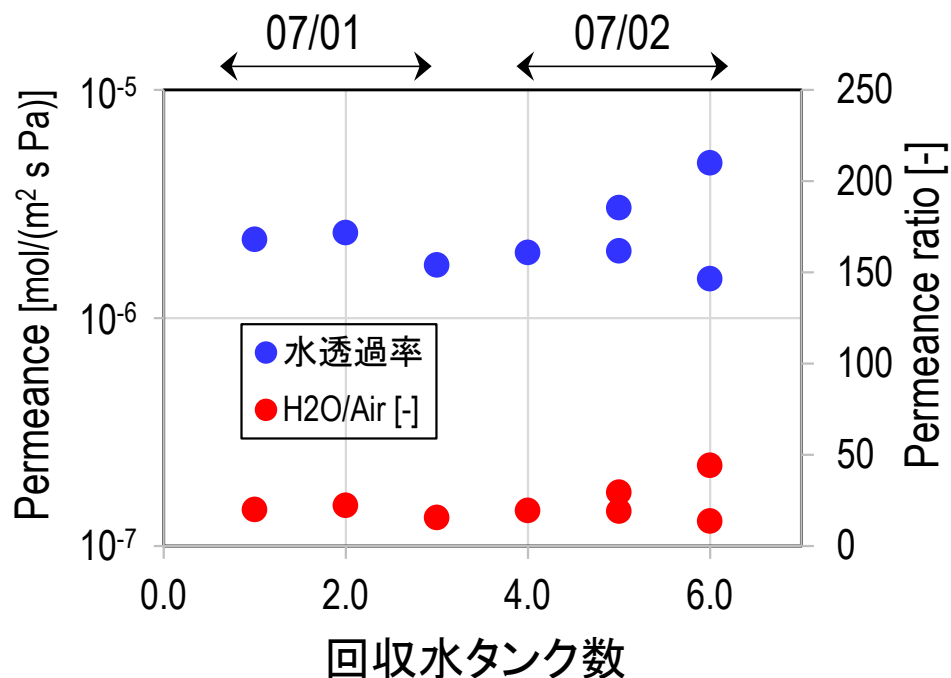
- ✓ 実証試験装置の設計と設置
- ✓ 自動計測およびモニタリング
- ✓ 水蒸気回収に成功

実証用水蒸気回収膜システム



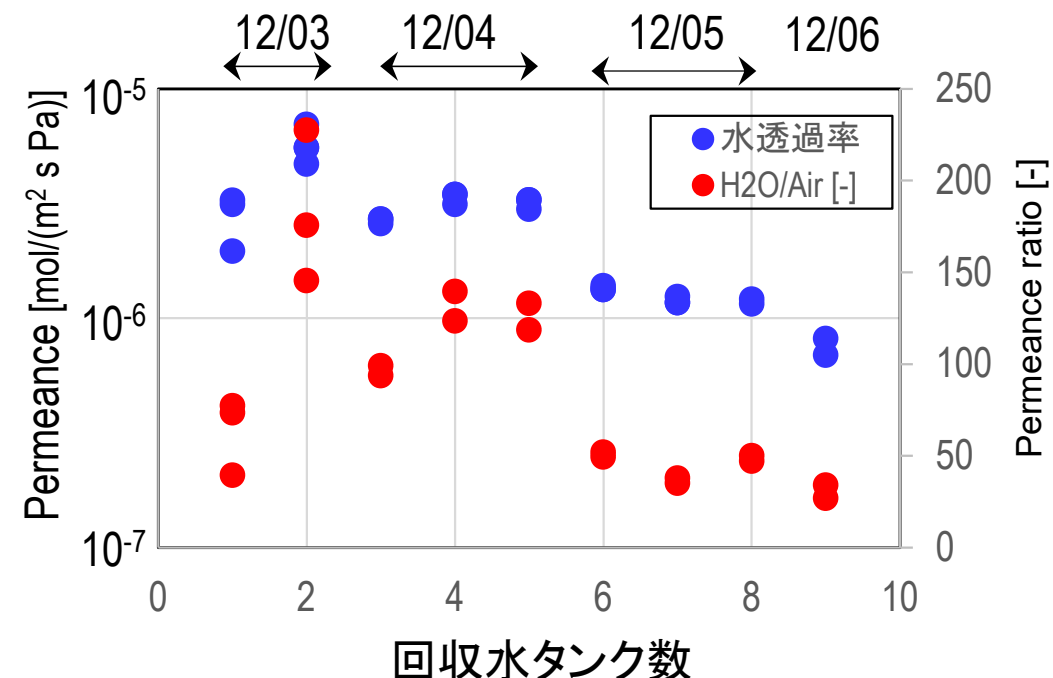
- ✓ 自動計測および自動連続運転
- ✓ 遠隔モニタリングおよび操作

実証試験07/01-07/02



BTESE/i-BTESE 膜12本
 → 水蒸気透過率 $\sim 2 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$
 $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ 比 20-40
 → 経時的に安定, しかし低 $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ 比

実証試験12/03-12/06

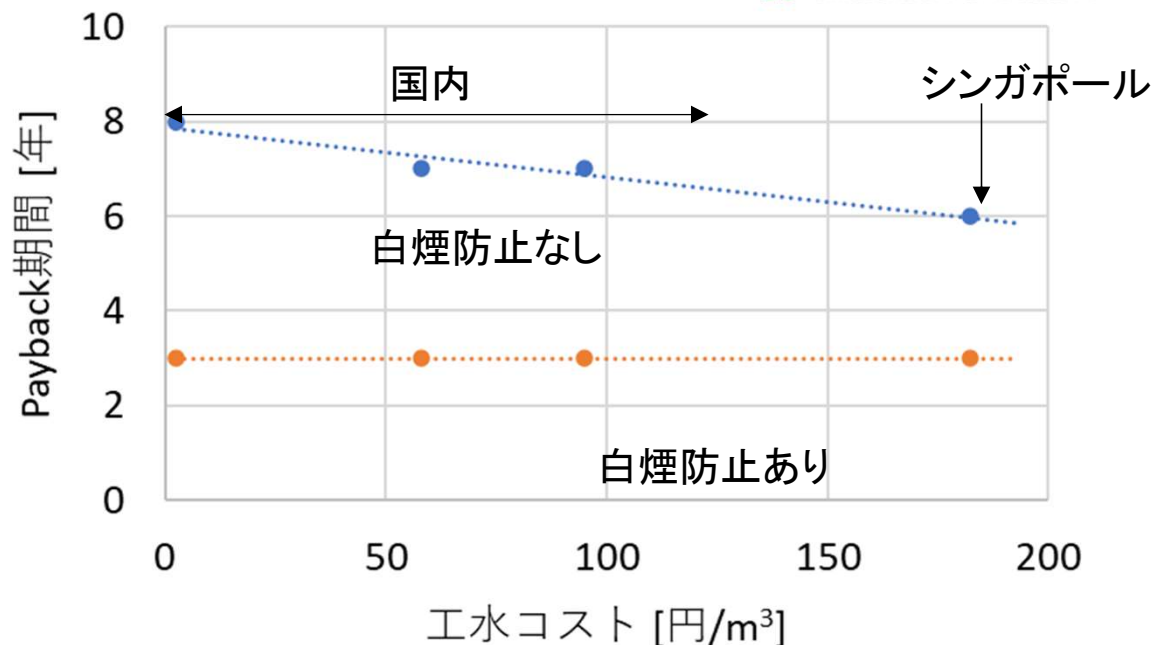


BTESE/i-SiO₂-ZrO₂ 膜10本
 → 水蒸気透過率 $> 1 \times 10^{-6}$
 $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ 比 > 100 を達成
 → しかし, H_2O 透過率が経時的に低下

- ✓ 水蒸気透過率 $> 1 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$, $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ 選択性 > 100 を実証プラントで達成
- ✓ BTESE/i-BTESE: 水熱安定性, $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ 選択性がラボ値より低い
- ✓ BTESE/i-SiO₂-ZrO₂: $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ 選択性は高かったが, 透過率が経時的に低下

✓ 地域別水コストとPayback期間

水コストの高い地域、国にて本プロセスは評価が高くなる



✓ CO₂削減効果

算出項目	上水・工水	電力		温水供給
算出方法	プラント補給水削減 注入水量: 74 → 0 t/日	・付設設備の出力 +16 kW ・誘引送風機の出力 -7 kW ・白煙防止対策出力 -250 kW		重油ボイラで昇温するのに必要なA重油量 20→60°C 200 t/日
CO ₂ 排出係数	0.468 [kg-CO ₂ /m ³]	0.407 [kg-CO ₂ /kWh]		2.71 [kg-CO ₂ /kg]
CO ₂ 削減量 [t-CO ₂ /年]	10.4	白煙防止なし	白煙防止あり	525
		-26.3	704.5	

年間CO₂削減量

白煙防止対策なし : 509.1 t-CO₂
 白煙防止対策あり : 1,239.9 t-CO₂
 (本プラントの燃焼CO₂排出量 2400t-CO₂)

同規模の施設は全国に100施設程度
 全ての施設に導入すれば
 年間50,000~125,000 t程度のCO₂削減

5-2. 環境政策への貢献



廃棄物処理施設を地域循環共生圏の中核拠点に！

1. 一般廃棄物, バイオマスなどの再生可能エネルギー
2. 焼却処理で発生する水や熱の回収・再利用および外部への供給
3. 非常時にも水やエネルギーを確保できる災害対策拠点

原著論文

1. N. Moriyama, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Tsuru, Improved performance of organosilica membranes for steam recovery at moderate-to-high temperatures via the use of a hydrothermally stable intermediate layer, *J. Membr. Sci.* 620 (2021) 118895. (IF: 8.742)
2. N. Moriyama, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Tsuru, Steam recovery via nanoporous and subnanoporous organosilica membranes: The effects of pore structure and operating conditions, *Sep. Purif. Technol.* 275 (2021) 119191. (IF: 7.312)
3. T. Terao, H. Nagasawa, M. Kanezashi, H. Yanagishita, T. Tsuru, Controlled organosilica networks via metal doping for improved dehydration membranes with layered hybrid structures, *Sep. Purif. Technol.* 278 (2021) 119561. (IF: 7.312)
4. N. Moriyama, M. Ike, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Tsuru, Network tailoring of organosilica membranes via aluminum doping to improve the humid-gas separation performance, *RSC adv.* 12 (2022) 5834-5846. (IF: 3.361)

学会発表・講演など

1. 森山教洋, 長澤寛規, 金指正言, 都留稔了, 中高温における水蒸気回収のためのオルガノシリカ膜の開発, 化学工学会第51回秋季大会, 岩手, 2020年9月
2. 寺尾隆志, 長澤寛規, 金指正言, 都留稔了, Layered-hybrid金属ドーピングオルガノシリカ膜を用いたアルコール水溶液脱水, 化学工学会第51回秋季大会, 岩手, 2020年9月
3. N. Moriyama, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Tsuru, Steam recovery from humid gas via organosilica membranes at moderate-to-high temperature, 12th International Congress on Membrane and Membrane Processes, ロンドン (イギリス), 2020年12月
4. 森山教洋, 池美里, 長澤寛規, 金指正言, 都留稔了, 中高温における水蒸気/非凝縮性ガス分離のためのオルガノシリカ膜の構造設計, 化学工学会関西大会2021, オンライン, 2021年12月
5. 武山彰宏, 山床太一, 都留稔了, 長澤寛規, 水蒸気透過膜を用いた新規な環境配慮型廃棄物処理システムの開発, 第31回廃棄物資源循環学会 研究発表会, オンライン, 2020年9月
6. 武山彰宏, 北川勝, 山床太一, 森山教洋, 長澤寛規, 金指正言, 都留稔了, 廃棄物焼却排ガスからの水回収技術の開発, 令和3年度廃棄物資源循環学会関東支部 研究発表会, オンライン, 2022年2月

**Thank you very much for
your kind attention!**

