

吸着剤を用いた下水汚泥消化ガスの効率的な貯蔵・回収技術の開発

廃棄物・有害物管理工学研究室 豊田大賀
指導教官 小松俊哉
藤田昌一
姫野修司

1. はじめに

近年、バイオマスの有効利用による環境負荷の低減、循環型社会形成ため未利用のバイオマスの利用促進が必要である。下水処理場においても下水汚泥消化工程（嫌気性消化）において生物由来の有機資源である消化ガスが発生し、このバイオマスである消化ガスの完全有効利用がバイオマス利用促進に貢献することができるものと考えられる。

汚泥消化工程で発生するガスは「消化ガス」と呼ばれ、その主成分はメタン 65%、二酸化炭素 35%、その他、水分、硫化水素、有機酸などの微量成分を含んでおり、全国の消化設備を有する下水処理場より年間約 2 億 5000 万 m³ 発生している。現在、下水処理場で生成した消化ガスはガスホルダーにゲージ圧で 2~5 気圧にて圧縮して貯蔵され、ガスボイラー加温用燃料や処理場内発電用燃料に利用されているが、その利用率は 7 割程度でしかなく残りの 3 割は焼却廃棄されている。また、現在下水処理場が全国に約 1200 箇所あるのに対し、汚泥消化工程を導入している処理場は約 300 箇所程度で留まったまま伸び悩んでおり、これらの一つの大きな原因は消化ガスの貯蔵効率が悪く、有効利用に繋がらないことが考えられる。

そこで本研究では、既存の方法よりも貯蔵量を増加できる新しい貯蔵技術として「吸着貯蔵法」について着目した。本研究ではより適した吸着剤の選定、消化ガス貯蔵における貯蔵量の評価および消化ガス中の不純物の影響把握を行い、今だ明らかとされていない運転維持特性の把握を行うことを目的とした。

2. 実験

2-1. 試料

本研究では消化ガスの貯蔵を目的としているが、その中で重要であるものはエネルギーとして利用できるメタンである。そのためにメタン吸着能が高い吸着剤を選定する必要がある。メタン吸着に適する吸着剤としては大きな比表面積を有するもの、細孔直径として 1nm 前後の小さな細孔を有するもの、メタン分子は疎水性であるため疎水性表面を有するものが最適であると考えられる¹⁾。以上の条件を満たす吸着剤として活性炭、モレキュラーシービングカーボンが挙げられる。活性炭はヤシ殻、石炭、木材などを原料にし、高温で炭化した後賦活と呼ばれる原料に細孔を生成させる特殊処理を施し活性化した炭素で、優れた吸着剤として広い用途を有する。モレキュラーシービングカーボンは、高度に制御された細孔径を有する分子ふるい活性炭である。そこで本研究では、低分子であるメタンの吸着性に優れていると考えられる活性炭およびモレキュラーシービングカーボンを選定、評価し、7 種類の吸着剤の検討を行った。本研究で用いた吸着剤を Table 1 に示す。

Table 1 . Physical characteristics of activated carbons used in this study

| Sample (fab.) | Shape | Raw material | BET area [m ² /g] | Pore volume [mL/g] | Bulk density [g/mL] |
|--------------------------------------|----------|-----------------|---------------------------------|-----------------------|------------------------|
| Norit R0.8 Extra (Norit) | Cylinder | Peat | 1450 | 0.47 | 0.43 |
| BPL (Calgon Carbon) | Granular | Coal | 1150 | 0.43 | 0.51 |
| A10 (Osaka Gas) | Fiber | Petroleum pitch | 1200 | 0.53 | 0.20 |
| Maxsorb (Kansai Netu Kagaku) | Powder | Chark | 3250 | 1.79 | 0.29 |
| Molsiebon X _{2M} (Takeda) | Cylinder | - *) | 570 | 0.25 | 0.58 |
| Activated Carbon A (Osaka Gas) | Crushing | Coconut shell | 1207 | 0.54 | 0.602 |
| Activated Carbon B (Osaka Gas) | Crushing | Coconut shell | 1121 | 0.47 | 0.605 |

* No data from fab.

2 - 2 . 装置

2 - 2 - 1 . 単成分吸着平衡装置

各吸着剤のメタンの吸着能を評価するため、**Figure 1** に示すような単成分吸着平衡測定装置を作製した。装置は全て 1/4 インチのステンレスパイプとステンレスの容器で構成されており、200 気圧程度の高圧において ± 3% 以内の精度での測定が可能である。吸着剤の前処理は 340K で加熱し真空ポンプで 1 時間真空排気を行った。吸着量は温度、既知の容積および吸着前後の圧力変化より式(1)を用いて算出する。

$$n_{Total} = q + \frac{pV}{ZRT} \quad (1)$$

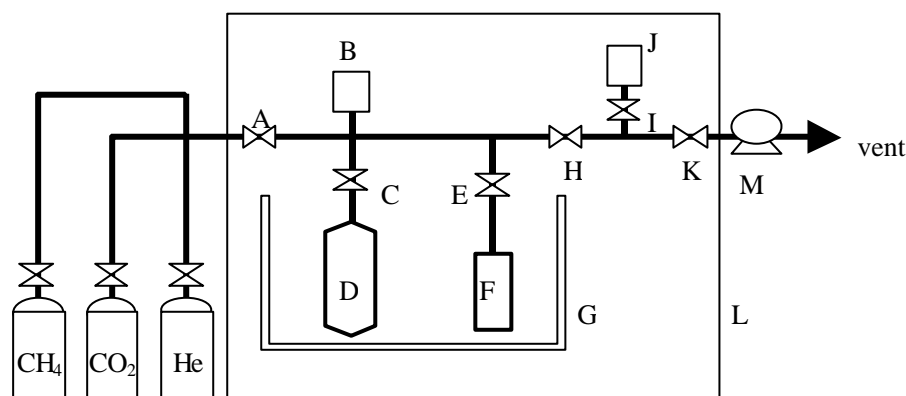


Figure 1 . Schematic diagram of pure-component adsorption apparatus used in this study

A,C,E,H,I,K: Diaphragm valve、 B: Pressure transducer (0 ~ 6.895 MPa)、 D: Gas cylinder、 F: Adsorbent column、 G : Water bath・Thermostat、 J : Pressure transducer(0 ~ 66 kPa)、 L : Air bath、 M : Vacuum pump

2 2 2 . 2 成分吸着平衡測定装置

消化ガスは主にメタン・二酸化炭素の混合ガス吸着となるため、消化ガス吸着貯蔵の評価を行うため、2成分の吸着平衡を測定する装置²⁾を作製した(**Figure 2**)。測定方法は、混合ガス容器に混合ガスを作製し、圧力調節器にて圧力を調整した後バルブ E を閉じた状態で前処理をした活性炭を詰めた吸着剤カラムにガスを流し、吸着平衡に到達させる。吸着平衡到達の確認は吸着剤カラム前後のガスの組成の一致を GC で確認した。吸着平衡到達の確認を

した後、バルブ D および G を同時に閉じ、ガスの供給を止め吸着剤カラム部以外を真空排気する。バルブ E,F,N を閉じ、バルブ J,M を開いた状態でバルブ G を開け吸着剤カラムを 340K で加熱しながら、脱着容器を液体窒素で浸し冷却させ、バルブ D-G 間の全てのガスを脱着容器に回収する。その後、298K にした後バルブ J,N を閉じ、バルブ M を開いて解放前後の圧力および容積より式(1)を用いてガス量を算出し、バルブ D-G 間の空隙の容積分のガスを差し引いて合計吸着量を求めた。また、各成分の吸着量は GC により分析して求めた。

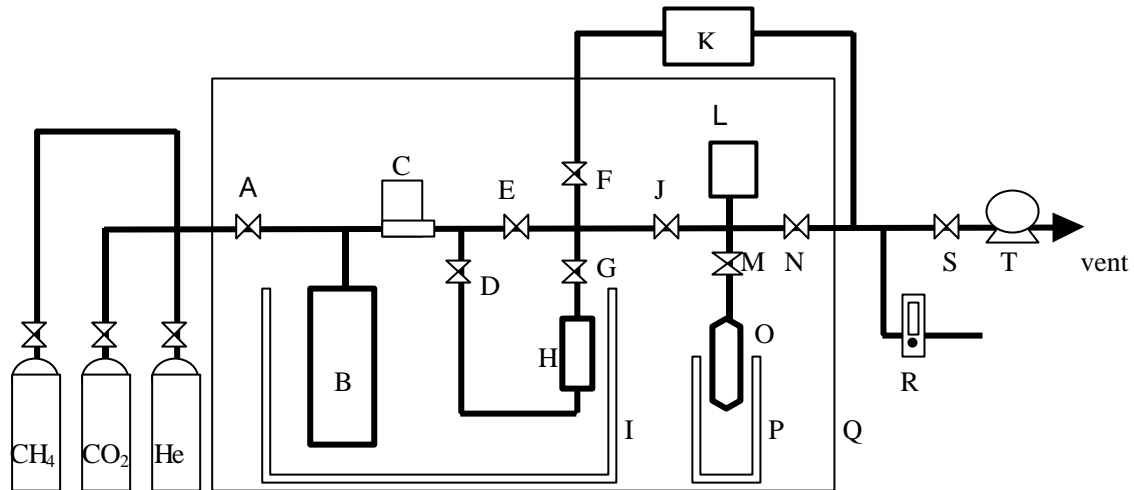


Figure 2 . Schematic diagram of multi-component adsorption apparatus used in this study

A,D,E,F,G,J,M,N,S : Diaphragm valve、 B : Mixing cylinder、 C : Pressure controller、 H : Adsorbent column、 I : Water bath・Thermostat、 K : Gaschromatograph(TCD)、 L : Pressure transducer、 O : Desorption chamber P : Dewar vessel、 Q : Air bath、 R : flowmeter (100 ml/min)、 T : Vacuum pump

3 . 結果と考察

3 1 . 吸着貯蔵に適した吸着貯蔵の選定

本研究で用いた 7 種類の活性炭について、吸着性能把握するため 298K におけるメタンの吸着等温線を測定した(Figure 3)。縦軸は平衡吸着量、横軸は絶対圧力を示している。この結果より、Maxsorb が、最も吸着能が高く、これは比表面積が他の活性炭に比べて 3 倍程度あるため吸着量が多くなったものと思われる。また、実際の貯蔵においては吸着量だけでなく、空隙に存在する圧縮されたガスも考慮した貯蔵量で評価する必要があるため、貯蔵量として無次元吸着密度 a^* [V/V]³ を式(2)で算出した。

$$a^* = \frac{q}{p_0} \frac{RT_0}{Z} + \left(\frac{p}{p_0} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right) \quad (2)$$

式(2)よりメタン貯蔵量を算出し、実際の貯蔵においては吸着したガスを回収する際には大気圧まで減圧して回収すると考えられるため、1 気圧分の貯蔵量を差し引いた有効メタン貯蔵量を縦軸に圧力を横軸に表し、圧縮貯蔵と比較したものを図 4 に示す。この結果、吸着量が最も高かった Maxsorb よりも Activated Carbon A および Activated Carbon B において貯蔵量が高くなった。貯蔵量を算出する過程では活性炭の充填密度が高いものが貯蔵量の増大につながる事が確認でき、粉末状の Maxsorb よりも充填密度が 3 倍程度あるこれらの活性

炭が貯蔵量を高く示した。また、貯蔵に適した吸着剤の選定は、有効貯蔵量、コスト、ハンドリングにて行った。有効貯蔵量は Activated Carbon B、Activated Carbon A、Maxsorb、Norit R0.8 Extra の順で高く、コストは Activated Carbon B、A、Norit R0.8 Extra、Maxsorb の順で安価である。また、ハンドリングではペレット状である Norit R0.8 Extra が良く、次に破碎状である Activated Carbon A および B が良く、粉末状の Maxsorb は悪い。よって、貯蔵量、コストが最も良く、ハンドリングも良好である Activated Carbon B 貯蔵に適した吸着剤として選定した。

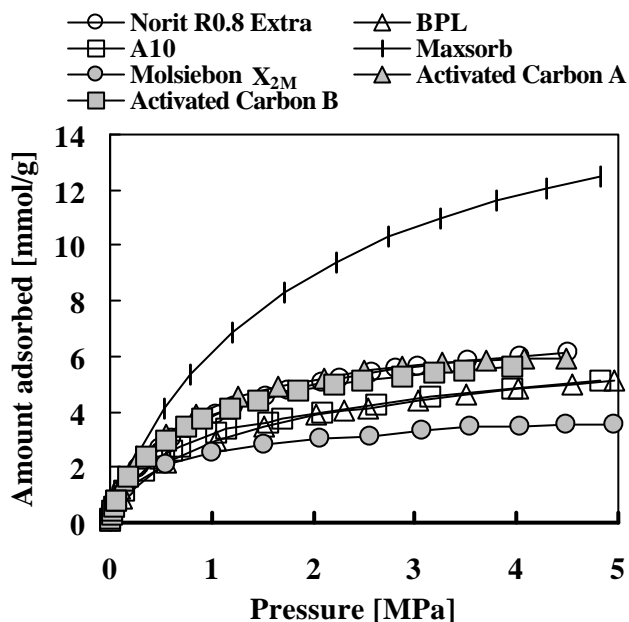


Figure 3 . Comparison between valid dimensionless density of methane on each activated carbon and compressed storage at 298K

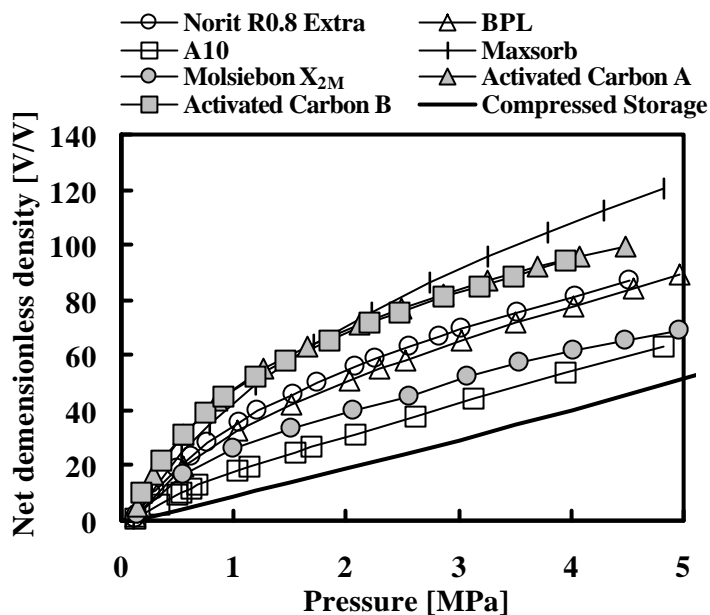


Figure 4. Comparison between valid dimensionless density of methane on each activated carbon and compressed

3 2 . 吸着貯蔵における消化ガス貯蔵量の評価

消化ガス貯蔵の貯蔵量評価のために、メタン・二酸化炭素の混合ガスの吸着平衡を測定し、信頼性の高い多成分吸着モデルである IAS 理論⁴⁾を用いての検証を行った。測定は Activated Carbon B を用いて 298K におけるメタン分率 0.25,0.50,0.65,0.75、圧力 0.12,0.25、0.50,0.75,1.00 MPa で行った。それらの結果と IAS 理論で推算したものの比較を Figure 5 に示す。縦軸はメタン・二酸化炭素の合計吸着量、横軸は絶対圧力である。ガス中の二酸化炭素の濃度が高くなるにつれて吸着量も増加しており、これはメタンよりも二酸化炭素のほうが吸着能が高いためである。IAS 理論と実験値を比較した結果、平均誤差が 6%以内で一致したことにより、Activated Carbon B において任意の圧力および組成における吸着量の予測が可能であることが示された。そこで IAS 理論を用いてメタン・二酸化炭素において、消化ガス組成における混合ガスの有効貯蔵量を予測した結果と圧縮貯蔵での貯蔵量比較したものを Figure 6 に示す。ここで横軸はゲージ圧[atmG]で示している。実際の消化ガス貯蔵の運転圧力である 2 atmG および 5 atmG における圧縮貯蔵と吸着貯蔵の比較したところ 2 atmG では約 13 倍、5 atmG では約 9 倍となっており、吸着貯蔵の効果および有用性を見出せた。

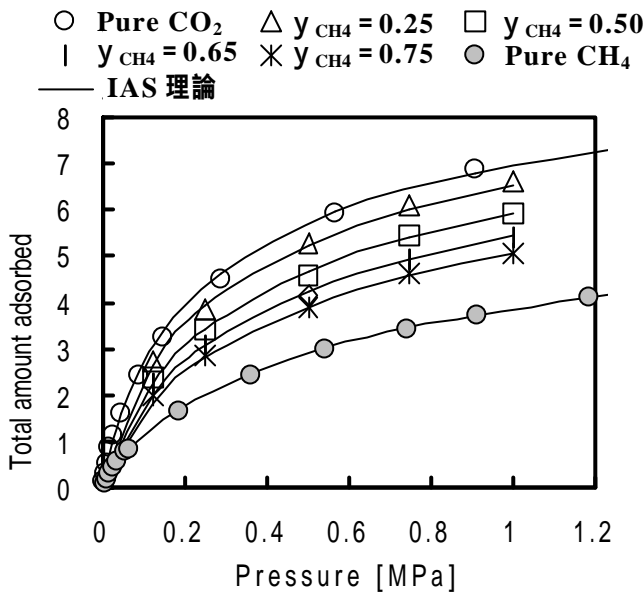


Figure 5 . Comparison of IAS theory and total surface excess adsorption isotherm of the pure gases CH_4, CO_2 、binary gas mixture CH_4/CO_2 ($y_{\text{CH}_4} \approx 0.25, 0.50, 0.65, 0.75$) on Activated carbon B

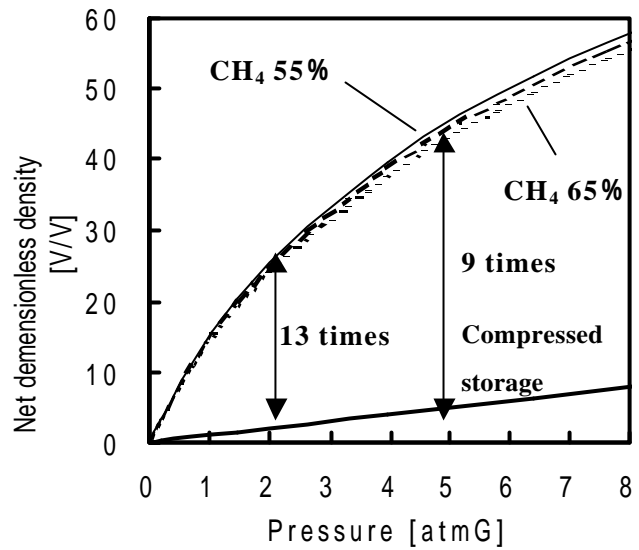


Figure 6 . Validity of adsorption storage for digestion gas at 298K

3 - 3 . 消化ガス中の不純物の影響評価と運手維持特性の把握

消化ガス中のメタン、二酸化炭素以外の物質で吸着能に影響を及ぼす物質は硫化水素、水分、微量有機物が考えられる。硫化水素は下水処理場では事前に除去され影響はないと考えられるため、水分および微量有機物の吸着性能への影響把握を行った。実験は前処理した活性炭に消化ガスを大気圧下で通気し、不純物を吸着した活性炭を用いて吸着量を測定した。通気するガス量を変えた3種類の活性炭にて、一般的な消化ガス組成であるメタン65%、二酸化炭素35%の混合ガス吸着量を測定した(Figure 7)。横軸はゲージ圧である。活性炭に吸着した不純物は不純物添加率 R_i で表しており、これは不純物重量 / 活性炭重量 (前処理を行ったもの) である。それぞれ R_i は 0.07, 0.26, 0.31 となり、これらの通気したガス量は1日1回 5 atmG で貯蔵したと仮定するとそれぞれ3ヶ月、1年、10年分に相当する。この結果 5 atmG で水分や微量有機物を除去せずに3ヶ月使用した場合、吸着能は65%まで低下し、1年間使用した場合は37%まで低下し、圧縮貯蔵とほとんど変わらなくなることが明らかとなった。

消化ガス中の水分は微量有機物に比べて、数百倍の濃度であるため、消化ガスを通気した活性炭に吸着しているもののほとんどは水分であると考えられる。そこで R_i が 0.31 のものと前処理した活性炭に同量の水分を添加して水分率 $R_w=0.30$ の混合ガスの吸着量を測定し比較した (Figure 8)。ここで消化ガスを通気した活性炭と水分のみを添加した活性炭の貯蔵量の差が微量有機物の影響となり、この結果より、水分だけを添加した活性炭の吸着能は30%まで低下しており、微量有機物だけの影響は13%であった。よって、消化ガス中の不純物のうち吸着能低下に大きく関与する物質は水分であり、その水分を取り除くことにより10年間使用しても、貯蔵能力は87%保持可能であることが確認できた。

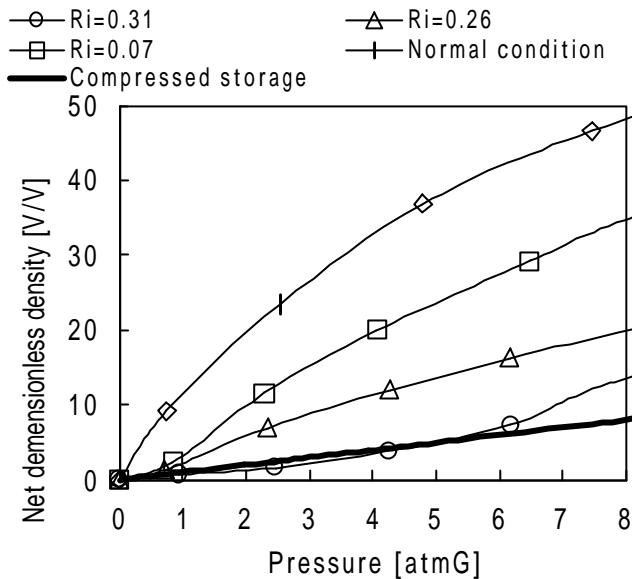


Figure 7 . Influence which the impurities in digestion gas have on storage ability

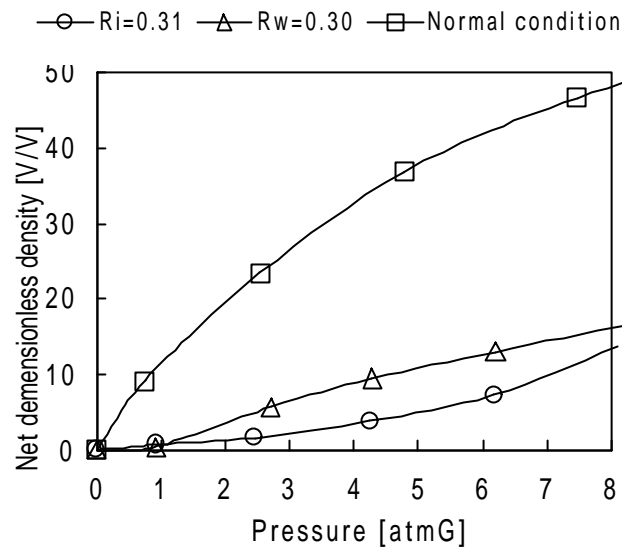


Figure 8 .Comparison of activated carbon content impurities and moisiture, respectively and compressed storage

4 . まとめ

活性炭を用いた消化ガスの吸着貯蔵の評価を行った結果、以下の知見が得られた。

- 1) 貯蔵量、コストが最も良く、ハンドリングも良好である Activated Carbon B が 7 種類の吸着剤のうち最も消化ガス貯蔵に適していることが明らかとなった。
- 2) 消化ガスの吸着貯蔵は圧縮貯蔵に比べて 2 atmG で 13 倍、5 atmG で 9 倍の効果が得られることが明らかとなった。
- 3) 消化ガス中の不純物の中で吸着能低下に大きく影響を与える因子は水分であり、水分を除去すれば 10 年間同じ活性炭を使用しても、その吸着能は 87% 保持可能であることが明らかとなった。

算術記号

n_{Total} : 測定系内にある全ガス量 [mol]

p : 平衡圧力 [MPa]

Z : 圧縮性因子 []

T : 測定温度 [K]

ρ_B : 活性炭の充填密度 [cm^3/g]

p_0 : 標準状態の圧力 0.101325 [MPa]

q : 平衡吸着量 [mol]

V : 測定系の活性炭の容積を除いた全容積 [cm^3]

R : 気体定数 8.314 [$\text{MPa} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

a^* : 無次元吸着密度 (貯蔵量) [V/V]

T_0 : 標準状態の温度 288.15 [K]

ϵ : 活性炭の空隙率 []

参考文献

- 【1】 新エネルギー・産業技術総合開発機構：メタン貯蔵用炭素剤の調査研究（2002）
- 【2】 Orhan Talu : Thermodynamics of Multicomponent gas Adsorption Equilibria of Non-Ideal Mixtures (1984)
- 【3】 K. R.Matranga,A.L.Myers and E.D.Glandt : Storage of Natural Gas by Adsorption on Activated Carbon,Chem.Eng.Scie.,Vol.47,No.7,1569-1579 (1992)
- 【4】 A.L.Myers and J.M.Prausnitz : Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption,A.I.Ch.E.Journal, Vol.11、 No. 1 ,121-126 (1965)