

吸着熱と消化ガス中不純物の影響を考慮した消化ガスの貯蔵技術の開発

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

1. はじめに

近年、環境負荷の低減、循環型社会の構築が望まれおり、下水道事業においては汚泥の消化による汚泥の減量化および発生ガスの有効利用を行うことを通じて、省資源・省エネルギー対策として有用であると考えられている。この下水汚泥の消化工程で発生するガスは消化ガスとよばれ、主成分はメタン約 65%、二酸化炭素約 35%で、他にも窒素、水素、硫化水素、水分や微量有機物を含んでおり、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発生しているが、消化ガス発生量の 4 割近くが利用されずに焼却廃棄されている。その原因の一つとして、消化ガスの貯蔵効率の悪さが挙げられる。それに対して筆者らは、吸着剤を用いた消化ガスの効率的吸着貯蔵技術の開発を行い、メタン、二酸化炭素単独と混合ガスの吸着性能評価から、メタン、二酸化炭素混合ガスの有効貯蔵量を推算した結果、同じ圧力における圧縮貯蔵と比較し、0.3MPa (ゲージ圧で 2 気圧) で 22 倍 (44 気圧分)、0.6MPa (5 気圧) で 12 倍 (60 気圧分) のガスを貯蔵可能であることを明らかにし、実際の消化ガスでの高い吸着貯蔵の効果が示唆された。しかし、この結果は吸着熱による温度変化を考慮しておらず、発生した吸着熱によりガス貯蔵量は影響を受けると考えられるため、吸着熱の影響を明らかにする必要がある。これまで、多成分の吸着熱がガス貯蔵量に与える影響を詳細に検討した例はなく多成分吸着熱が吸着量にあたえる影響を把握することが重要である。

そこで本研究は、多成分ガスの吸着熱の貯蔵量への影響を明らかにすることで、より現実的な消化ガス吸着貯蔵性能の評価を行うことを目的とした。まず、多成分ガスの吸着熱の算出には任意のガス組成、温度における吸着量の算出が不可欠であるため、それらを可能にする多成分吸着理論の適用を試みた。次に、多成分吸着理論より求めた貯蔵量と実際の消化ガスの貯蔵量を比較し、多成分吸着理論を用いて評価することが可能かを検討した。また、吸着時に発生する吸着熱が貯蔵量に与える影響として貯蔵容器内を断熱状態と仮定し、貯蔵タンク中心部の温度上昇を考慮した貯蔵量の計算方法を示した。そして、メタンなどの超臨界気体の吸着に適していると考えられる 5 種類の活性炭を用いて、消化ガスの吸着貯蔵を行った際の温度変化を考慮した貯蔵量を求め、従来の圧縮貯蔵との貯蔵効率の比較、消化ガス貯蔵に適した活性炭の選定を行った。最後にパイロット試験機を用いて実際の消化ガスを吸着貯蔵させ、貯蔵容器内の温度上昇と本法によって計算された温度上昇とを比較し、本法が消化ガスなどの多成分ガスの吸着貯蔵能力評価に適用可能かを検討した。

2. 理論

2.1. IAS (Ideal Adsorbed Solution) 理論による多成分吸着理論

本研究では、単成分系の吸着平衡関係から 2 成分系の吸着平衡関係を推算する方法として最も信頼性が高いと考えられている Myers Prausnitz による理想吸着相溶液 (Ideal Adsorbed Solution Theory : IAST)¹⁾を用いることを検討した。また、IAST を用いた予測に必要なメタン、二酸化炭

素の単成分吸着等温式として本研究では活性炭などの不均一表面を持つ吸着剤の解析に有効な Toth 式²⁾を使用した。Toth 式²⁾は式(1)で表される。

$$n = \frac{m \cdot p}{(b + p^t)^{1/t}} \dots (1)$$

また、後に示す断熱曲線を用いた貯蔵量の評価においては、任意の温度でのメタン、二酸化炭素の吸着等温線が必要になる。本研究においては式(2)に示す温度依存性を考慮した Toth 式³⁾を用いた。

$$n = \frac{n_{\max} P}{\left(\frac{1}{K_1^*} + P^m \right)^{1/m}} \dots (2)$$

各パラメーターは式(3)~(6)で求めることができる。

$$n_{\max} = n^* [1 - a(T - T_{nbp})] \dots (3), \quad K_1^* = \frac{1}{K_B} \exp\left[\frac{U_0}{RT}\right] \dots (4), \quad K_B = 2.346\sqrt{MT} \cdot 10^8 \dots (5), \quad m = m_1 - \frac{m_2}{T} \dots (6)$$

n^* 、 a 、 U_0 、 m_1 、 m_2 の5つのパラメーターを、温度変化させたときの吸着等温線から求めた。

2.2. 吸着熱と断熱曲線を用いた吸着に伴う温度上昇の推算

ある圧力に加圧してガスを着させると、吸着熱により温度が上昇し吸着量は減少する。また、大気圧まで減圧してそのガスを脱着させる際には吸熱反応により温度が吸着開始時よりも下がり、開始時より大気圧における吸着量は高くなり回収量が低下する。したがって、正確に吸着剤の貯蔵量を知るためには、発生する吸着熱による貯蔵容器内の温度上昇を推算し着熱を考慮した吸着剤の貯蔵能力を把握する必要がある。実際は、発生した熱の一部はタンクの外壁等を通じ放熱されるが、タンクに充填されている活性炭の中心部は、熱が蓄積し断熱状態と考えられる。したがって、吸着時に発生した吸着熱により、タンク内の活性炭の温度上昇を考慮した貯蔵性能の評価を断熱曲線を用いて行うこととした。

断熱状態の吸着量と吸着温度の関係は、吸着容器内の吸着質の比熱と吸着剤の比熱の合計と等量吸着熱で(7)式⁴⁾のようになり、断熱曲線の傾きを表す。 C_p は式(8)により求めることができる。

$$\frac{da}{dT} = \frac{C_p}{q_{st}} \dots (7) \quad C_p = n^0 C_g + C_s \dots (8)$$

単成分の等量吸着熱は、異なる温度での吸着等温線から Clausius-Clapeyron の式から求められるが、消化ガスは多成分気体であるので多成分の等量吸着熱を求める必要がある。そこで、最近 Myers によって示された IAST を用いた多成分系における等量吸着熱の算出法を用いた⁵⁾。それによると2成分吸着平衡において IAST が適用可能な理想状態であればそれぞれの等量吸着熱は式(9)、(10)で求めることができる。

$$\bar{\Delta h}_1 = \Delta h_1^0 + \frac{1}{n_1^0} \left[\frac{x_1 G_1^0 n_1^0 (\bar{\Delta h}_1^0 - \Delta h_1^0) + x_2 G_2^0 n_2^0 (\bar{\Delta h}_2^0 - \Delta h_2^0)}{x_1 G_1^0 - x_2 G_2^0} \right] \dots (9) \quad \bar{\Delta h}_2 = \Delta h_2^0 + \frac{1}{n_2^0} \left[\frac{x_1 G_1^0 n_1^0 (\bar{\Delta h}_1^0 - \Delta h_1^0) + x_2 G_2^0 n_2^0 (\bar{\Delta h}_2^0 - \Delta h_2^0)}{x_1 G_1^0 - x_2 G_2^0} \right] \dots (10)$$

これより、2成分ガスの吸着熱は式(11)により求まる。

$$q_{st} = x_1 \Delta \bar{h}_1 + x_2 \Delta \bar{h}_2 \dots (11)$$

3. 試料及び実験方法

3.1. 用いた活性炭

本研究では消化ガスの貯蔵を目的としていたため、メタン等の超臨界気体の吸着に適した吸着剤を用いる必要がある。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。本研究では、メタン吸着に適している吸着剤として活性炭について検討した。本研究で用いた活性炭は、原料がピートで成形状の Norit R0.8 Extra、石炭で成形状の BPL、石油ピッチで繊維状の A10、KOH 賦活活性炭である粉末状の Maxsorb、ヤシ殻炭で粒状の Activated carbon A、以上のメタン吸着能力の高いと考えられる 5 種類の活性炭について検討を行った。

3.2. 単成分および多成分平衡吸着量の測定

単成分の吸着量を測定するため、容量法吸着測定装置⁹⁾を用いて、メタン、二酸化炭素の単成分の吸着等温線を測定した。また、消化ガスは、メタンと二酸化炭素の混合ガスであるので、消化ガス吸着貯蔵の吸着性能把握のためにメタン、二酸化炭素混合ガスの任意の組成、圧力による吸着平衡を知る必要がある。そこで、多成分高圧吸着平衡装置を作成し、メタン、二酸化炭素混合ガスの吸着量の測定を行った。

4. 結果と考察

4.1. 単成分及び多成分の吸着平衡の解析

容量法高圧測定装置を用いて、各活性炭のメタン、二酸化炭素の吸着量を測定し、その結果を Toth 式及び温度依存 Toth 式を用いて解析を行った。例として Norit R0.8 Extra のメタン、二酸化炭素の吸着等温線を Figure1 に示す。本研究で解析に用いた温度依存 Toth 式のパラメーターを Table2 に示す。結果より、Toth 式及び温度依存 Toth 式ともに精度良く、メタン、二酸化炭素の吸着等温線を解析できることがわかった。また、多成分吸着装置を用いて組成、温度、圧力を変化させてメタン、二酸化炭素混合ガスの吸着量測定を Norit R0.8 Extra 及び Activated carbon A について行った。例として Norit R0.8 Extra における 298K の 2 成分吸着実験の結果を Figure2 に示す。実験結果と IAST は誤差 7% 以内で一致した。このことから、IAST によるメタン、二酸化炭素混合ガスの吸着平衡の予測が可能であることが確認された。

Table 1. Parameter of temperature dependence Toth equation for adsorption equilibria of pure each gas.

	Norit R0.8 Extra		BPL		A10		Maxsorb		Activated carbon A		
	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	
n*	mmol/g	24	27.70	11.13	18.24	11.23	16.12	40.5	78.5	11.9	15.02
a	K ⁻¹	0.00283	0.00346	0.00203	0.00358	0.00191	0.00300	0.00260	0.00295	0.00190	0.00254
U ₀	J/mol	31400	32900	30667	32166	29578	31000	26000	28400	30350	33250
m ₁	-	1.7967	1.8	1.7933	1.8696	1.6619	1.82	1.725	1.545	1.7825	1.87
m ₂	K	359	355	340	354	273	307	272	240	320	353

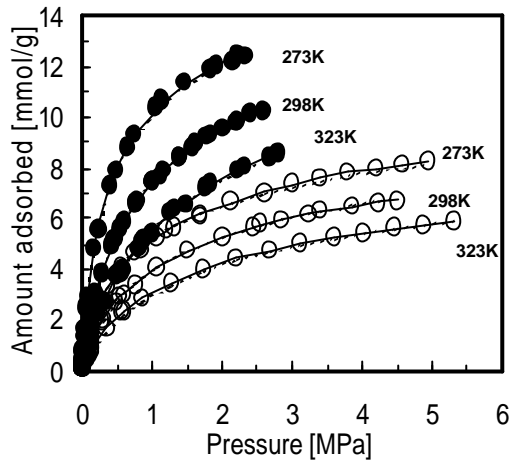


Figure 1. Adsorption isotherms of methane and carbon dioxide on Norit R0.8 Extra. Points are experimental results: (○) adsorbed Methane; (□) adsorbed Carbon dioxide. (---) Predicted with Toth equation, (-.-) predicted with temperature dependence Toth equation.

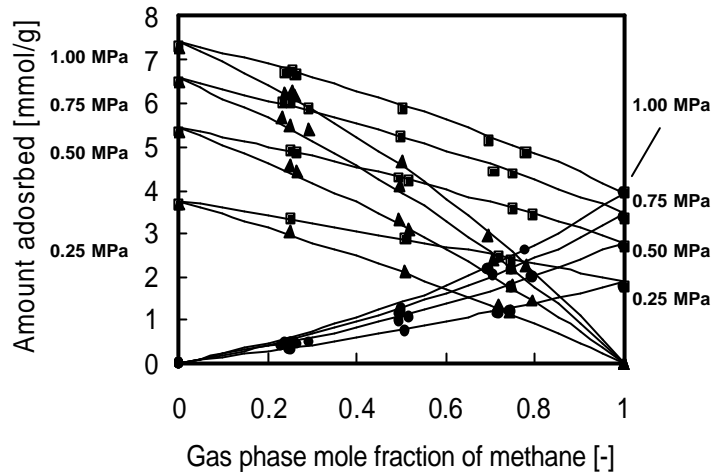


Figure 2. Mixed-gas adsorption isotherms of methane and carbon dioxide on Norit R0.8 Extra at 298K. Points are experimental results: (○) total adsorption; (□) partial adsorbed Methane; (△) partial adsorbed Carbon dioxide. (---) Predicted with IAS theory.

4 2 . 実消化ガスと IAST による吸着量の比較

IAST による多成分吸着平衡の予測が、消化ガス吸着に適用可能か検討を行うため、実消化ガスを用いて吸着実験を行った。実験に用いた消化ガスは、ガス中の不純物を除去した後の実際に貯蔵される状態の消化ガスを用いた。消化ガスの組成は、メタン 70.3%、二酸化炭素 29.4%、窒素 0.03%であった。IAST での計算は、実験に用いた消化ガスの組成と同じにして行い、結果を Figure3 に示す。実験結果と IAST の予測値を比較した結果、誤差 8% 以内で一致した。このことより、IAST を用いて実消化ガス吸着量を予測することが可能であることが確認された。

多成分吸着実験及び実消化ガスを用いての吸着実験の結果から、IAST により任意の組成、温度、圧力での消化ガスの吸着量が可能であることが明らかになった。

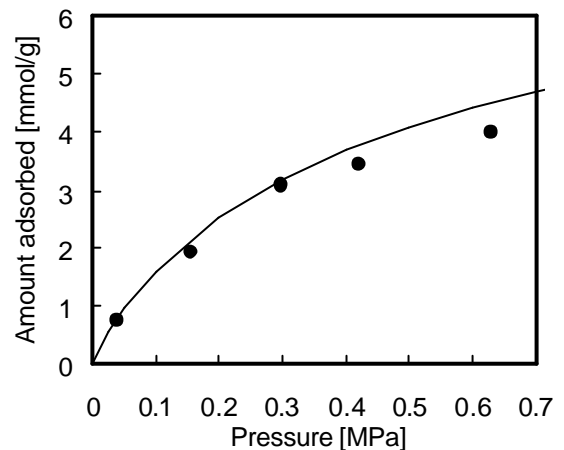


Figure 3. Adsorption isotherm of digestion gas on activated carbon A. Points are experimental results and solid line are prediction of IAST.

4 3 . 各活性炭における多成分吸着熱の影響を考慮した消化ガス貯蔵量の評価

温度変化の予測には、断熱曲線と吸着等圧線を用いる。吸着等圧線は、吸着等温線を圧力一定に書き換えたものである。消化ガスを 288K、0.1MPa から充填開始するものとして消化ガスの断熱状態での吸着量と温度変化を算出した。Figure4 に断熱曲線の模式図を示す。断熱曲線の始点が充填開始の温度(T_1)及び圧力となる。吸着等圧線(P_1, P_2, P_3, \dots)において、断熱曲線の開始温度(T_1)での吸着量(n_1)が圧力 P_1 の等温状態の吸着量となる。そして断熱曲線と吸着等圧線の交点の吸着量(n_2)が

圧力 P_1 での断熱状態の吸着量を表し、そのときの温度(T_2)が吸着熱による温度上昇を表す。

断熱曲線で多成分吸着の温度変化を予測するためには、多成分の吸着熱を求める必要がある。そこで式(9)、(10)で多成分気体の各成分の吸着熱を計算し、式(11)のようにそれぞれの吸着熱に吸着相のモル分率をかけることで多成分吸着熱を算出できる。

実際のガス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、算出した吸着量から貯蔵量として無次元吸着密度 a^* [V/V]⁴を式(12)で算出した。

$$a^* = \frac{q}{p_0} \frac{RT_0}{p} + \left(\frac{p}{Z} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right) \dots (12)$$

Figure5 に温度変化を考慮した各活性炭の消化ガス貯蔵量を示す。Figure5 より、温度変化を考慮した後の消化ガス貯蔵量は、Activated carbon A が最も大きく、最も小さかった A10 の約 3 倍の貯蔵量を有していることが解かった。この結果より、本研究で検討した活性炭の中で Activated carbon A が最も消化ガス貯蔵に優れていることが解かった。Activated carbon A において、実際の消化ガス貯蔵の運転圧力である 0.3MPa(2 気圧)および 0.6MPa(5 気圧)で圧縮貯蔵と吸着貯蔵の比較したところ、0.3MPa では約 16 倍(32 気圧分)、0.6MPa では約 10 倍(60 気圧分)の貯蔵量が得られることが解かった。

Figure6 は、各活性炭の消化ガス充填圧力時の温度を示したものである。これより、消化ガスを 0.7MPa(6 気圧)まで充填した場合、Maxsorb が最も温度が上昇すると考えられ、BPL が最も温度上昇が低いと考えられる。その他の活性炭の温度上昇はほぼ同じような挙動を示した。0.7MPa

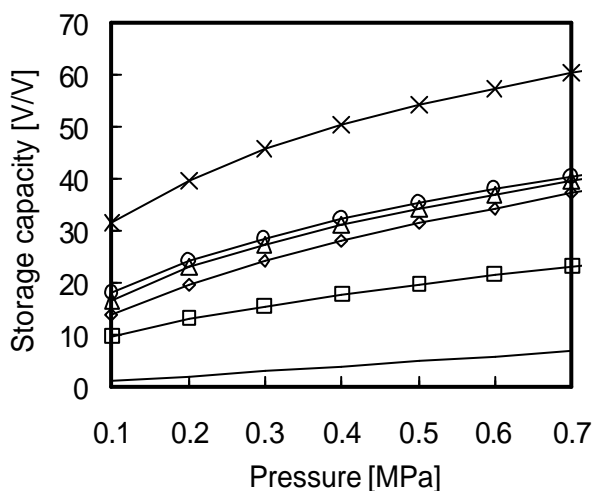


Figure 5. Influence of adsorption heat digestion gas on storage capacity for each activated carbon. (○)Norit R0.8 Extra, (□)BPL, (△)A10, (◇)Maxsorb, (×)Activated carbon A, (—)compressed storage.

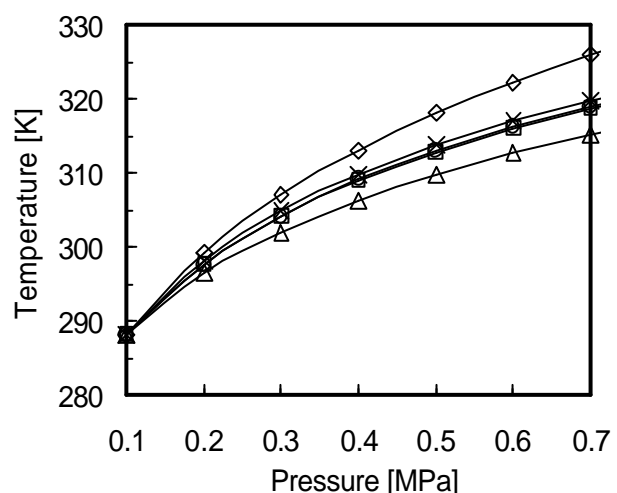


Figure 6. Temperature rise by adsorption heat on each activated carbon. (○)Norit R0.8 Extra, (□)BPL, (△)A10, (◇)Maxsorb, (×)Activated carbon A.

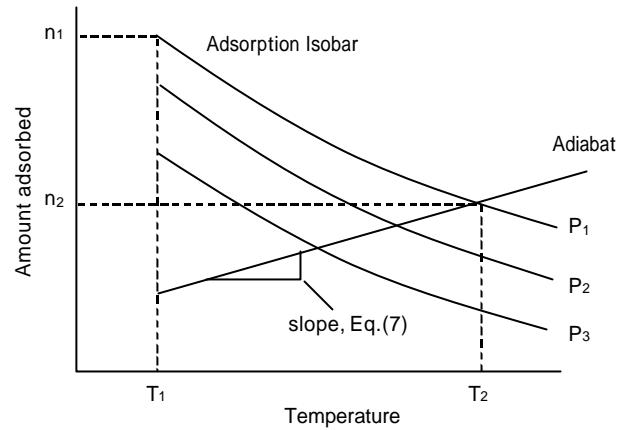


Figure 4. Schematic diagram of adiabat.

でまで消化ガスを充填した場合、Maxsorbで約 38K、BPLで 27K 上昇すると予測される。Activated carbon A に消化ガスを 0.7MPa 充填すると 32K 温度が上昇すると予測された。

4.4. パイロットプラントでの温度上昇と計算された温度上昇の比較

本研究での温度上昇の正確性を確認するため、鶴岡浄化センター内のパイロットプラントの温度変化との比較を行った。貯蔵タンクには吸着剤として Activated carbon A が用いられている。パイロットプラントの温度は最も温度上昇の大きな部分とした。Table 2 に予測値とパイロットプラントの温度変化の結果を示す。パイロットプラントは 0.2MPa から充填圧力まで充填しているため、予測値は各圧力での予測値から 0.2MPa での温度変化を差し引いたものとした。結果より、予測値とパイロットプラントの温度変化は誤差 3K 以内で一致した。この若干の誤差の理由として考えられるのは、実機で用いられている活性炭が清浄な状態でないことが考えられる。活性炭にあらかじめ他の物質が吸着されていると、消化ガスの吸着量が減少し、吸着による発熱量も小さくなるため、温度上昇が少なくなると考えられる。これより、断熱曲線を用いて消化ガスの吸着熱による温度上昇の予測が可能であることが明らかになった。

Table 2. Comparison of temperature rise of adiabatic approximation and pilot plant.

充填圧力	予測値	パイロット ⁷⁾ プラント
[MPa]	[K]	[K]
0.4	11.8	14.4
0.6	19.0	21.6
0.8	24.0	26.7

5. 結論

多成分吸着熱を考慮した消化ガス吸着貯蔵の評価を行った結果、以下の知見が得られた。

- 1) IAST により、任意の組成、温度、圧力での消化ガス吸着量の予測が可能であることが明らかになった。
- 2) 多成分吸着熱を用いて消化ガス貯蔵における吸着熱の影響を明らかにした。
- 3) Activated carbon A に消化ガスを 0.7MPa 充填すると 32K の温度上昇が予測されたが、圧縮貯蔵に比べ、0.3MPa で 16 倍、0.6MPa で 10 倍の貯蔵量を得られることが明らかになった。
- 4) 断熱曲線による消化ガスの吸着熱による温度上昇の予測値をパイロットプラントと比較した結果 3K 以内で予測することができたことから、断熱曲線を用いることで消化ガスの吸着熱による温度上昇の予測が可能であることが明らかになった。

参考文献

- 1) A. L. Myers and J. M. Prausnitz : Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption. A.I.Ch.E. Journal, Vol. 11, No.1, pp. 121-126, 1965
- 2) J. Tóth : State Equations of The Solid-Gas Interface Layers. Acta, Vol. 69, No. 3, pp. 311-328, 1971
- 3) Werner Servers and Alfons Mersmann : Single and Multicomponent Adsorption Equilibria of Carbon Dioxide, Nitrogen, Carbon Monoxide and Methane in Hydrogen Purification Processes. Chem. Eng. Technol, No.17, pp325-337, 1994
- 4) K. R. Matranga, A. L. Myers and E. D. Glandt : Storage of Natural Gas by Adsorption on Activated Carbon. Chemical Engineering Science, Vol. 47, No. 7, pp. 1569-1579, 1992
- 5) Flor R. Siperstein and Alan .L. Myers : Mixed-gas adsorption. A.I.Ch.E. Journal, Vol.47, No.5, pp1141-1159,2001
- 6) Syuji HIMEO , Taiga TOYOTA , Toshiya Komatsu , Shouichi FUJITA and Hiromichi SAWAHARA : Fundamental Evaluation of Effectiveness Adsorption Biogas Storage Technology. Environmental Engineering Research, Vol.40, pp343-351, 2003
- 7) 財団法人下水道新技術推進機構：消化ガス吸着貯蔵技術の実用化に関する共同研究報告書, 2001