

第Ⅶ部門

泡沫充填型リアクタを用いたバイオメタネーション

大阪工業大学大学院 学生員 ○丁 含含

大阪工業大学 正会員 古崎 康哲

1. はじめに

2050年カーボンニュートラルの実行計画である政府のグリーン成長戦略には、次世代熱エネルギーとして「合成メタン (e-methane)」が挙げられている。合成メタンは二酸化炭素の排出が全体としてゼロであるため、カーボンニュートラルな技術として注目されている。合成メタンは水素と二酸化炭素からメタネーション反応により生成される ($4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$)。水素は再生可能エネルギーの余剰電力で水を電気分解させて得る「Power to gas」を活用し、二酸化炭素は工場排ガス等を回収するCCUS的な手法である。メタネーションの触媒として、生物触媒を用いるものをバイオメタネーション反応、化学触媒を用いるものをサバティエメタネーション反応およびSOECメタネーション反応と区分している。バイオメタネーション反応は生物触媒として水素資化メタン生成菌がメタンを生成する。バイオメタネーションシステムの律速は水素の液への溶解である。これは、水素の水への溶解度が二酸化炭素の1/35である(37℃)^[1]ためである。そこで本研究では、ガスと液を泡沫の状態で充填させるリアクタを提案する。泡沫とすることでリアクタ内でのガス滞留時間と気液接触面積を大きくすることをねらった。基質ガスを連続投入し、生成メタン濃度を高く維持させながら、高負荷運転が可能かを検討するとともに、水素溶解効率の因子として気液接触面積、気相部滞留時間の増加を考察した。

2. 実験方法

実験装置の概略図を図1に示す。容量は0.31L、高さ1mのウォータージャケット型の円筒型ガラスカラムを使用し、37℃の温水を循環させた。基質ガスは水素と二酸化炭素を4.0-4.5:1の比率で混合し、ローラポンプでヘッドスペースのガスと混合してリアクタ下部から供給した。種汚泥は下水処理場の中温嫌気性消化汚泥を脱水汚泥を基質として馴致してから投入した。「泡沫系」では、基質ガスは散気ストーンを通じてリアクタ下部から送ることで泡沫をリアクタ上部まで充填させ、泡沫を保持するために循環ローラポンプの流量を適宜調節した。対照系はリアクタ上部まで種汚泥を満たして、下部から散気ストーンをつけずにガスを供給した。汚泥の容積は泡沫系0.1L、対照系0.3Lとした。泡沫リアクタの泡沫直径は3-5mm、対照系リアクタの気泡直径は9-12mmであった。汚泥の引ききは3日ごとに10ml行い、その等量の種汚泥を投入した。基質ガスの供給量は水素容積負荷として2 L_{H2}/L_v/d から開始し、両系とも同時に段階的に上げた。ガス循環量は両系とも40日目以降は86 ml/minとした。

バイオガス量はガスバック (GL Sciences アルミニウムバック) に貯留したものを、1日1回ガスメーター (シナガワ DC-1A) で計測した。投入および出口ガス成分はTCDガスクロマトグラフ法 (INORGA アルゴン PorapakQ80/100mesh 1/16×1.0mmφ×3m) で分析した。

3. 結果と考察

(1) 連続運転における出口ガス濃度: 出口メタンガス濃度を90%以上に維持しながら高負荷運転を目指した。水素負荷、出口ガス中のメタン濃度の経日変化を図2に示す。泡沫系リアクタは水素負荷2-8 L_{H2}/L_v/d に上昇させても出口メ

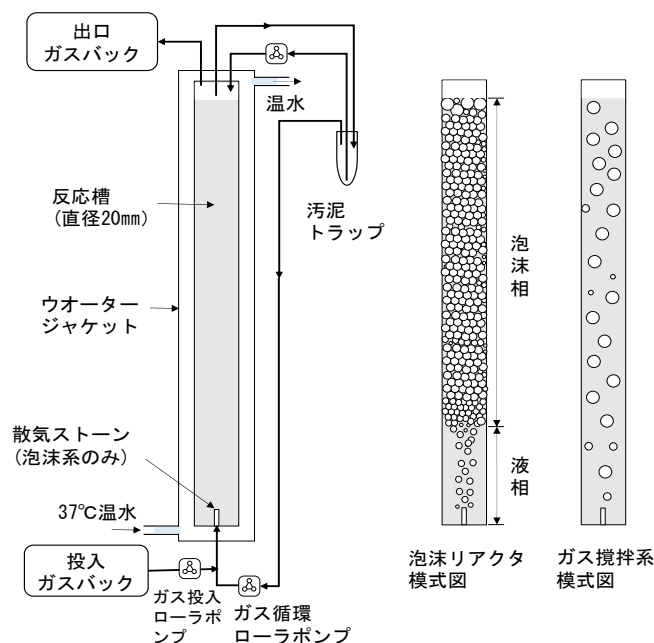


図1 実験装置概略図

タン濃度は90%前後であった。しかし、37日目、44日目はメタン濃度が低下した。これは散気ストーンが汚泥で詰まって泡が大きくなり泡沫層が低くなったためである。ストーン洗浄後はメタン濃度が回復した。一方、対照系のメタン濃度は実験を通してメタン濃度60%前後と低かった。これらの結果から、気泡による溶解よりも泡沫を生成させる方が、高負荷でも高い出口濃度を得られることがわかった。加えて、泡沫型リアクタはストーン閉塞のトラブルを除いて安定した出口濃度であり、定常状態での運転が可能であったといえる。

(2) 水素消費率：泡沫系と対照系の水素消費率を図3に示す。泡沫系は水素負荷4、6、8 $L_{H_2}/L_V/d$ で98、99、99%となった。このことは、投入した水素の大部分が液中に溶解し、微生物に分解されたことを示している。一方、対照系は汚泥量は多かったにもかかわらずそれぞれ89、90、87%と低かったことから、水素の溶解が十分でなかったことが考えられた。

(3) 泡沫を充填する効果：泡沫を充填することで高メタン変換効率が得られる理由を検討した。

①気相部の滞留時間：図4は式(1)により算出したガスの滞留時間とその時の出口メタン濃度を示す。下記の式を用いて算出した：

$$GRT = \frac{V_R}{(F_{gas\ in} + F_{gas\ out})/2} \quad \text{式(1)}$$

ここでGRT：ガス滞留時間 (min)、 V_R ：リアクタの気相容積 (L)、 $F_{gas\ in}$ ：供給ガス量 (L/min)、 $F_{gas\ out}$ ：流出ガス量 (L/min)。泡沫系の滞留時間は180分前後、対照系は10分前後であり、出口メタン濃度はそれぞれ、90%以上60%前後であった。このことから泡沫型リアクタは気相部を大きく確保できるためにガス滞留時間を長くでき、水素の溶解が有利になると考えられた。

②気液接触面積：泡沫系と対照系の気液接触面積を下記の式(2)を用いて算出した。

$$S_n = S \times n \quad \text{式(2)}$$

ここで S_n ：気液接触面積 (mm^2)、 S ：泡沫/気泡の表面積 ($mm^2/個$)、 n ：泡沫/気泡の個数 (個)。前述の気泡径およびガス循環量・気泡上昇速度から算出した泡沫系の気液接触面積は $4.2 \times 10^5 mm^2$ 、対照系は $3.1 \times 10^3 mm^2$ であった。泡沫系の気液接触面積は対照系の約140倍であり、その結果、水素の溶解量が多くなり。水素消費率が高くなったと考えられる。

以上のことから汚泥を泡沫状態で保持させることで、投入ガスの滞留時間を長く、気液接触面積を増やせたことが、高メタン濃度、高水素消費率の要因であったと考えられる。

4. まとめ

汚泥を泡沫状態にしてリアクタに充填させることで、出口メタン濃度を高く維持させながら高負荷で運転ができるかを検討した。泡沫系は、94%前後のメタン濃度を維持することができ、水素負荷を最大8 $L_{H_2}/L_V/d$ で安定して運転することができた。また、水素消費率も99%前後となり、供給した水素のほとんどが液中に溶解し、微生物に利用されたことがわかった。泡沫状態とすることで、ガス攪拌リアクタと比べて、今回の実験ではガス滞留時間は約18倍、気液接触面積は約140倍増加させることができ、その結果水素が効率的に供給されたと考えられる。泡沫を安定して保持することが課題であるが、さらに高負荷運転が期待できると考えている。

(本研究はJSPS 科研費20K12245の助成を受けたものである。)

<参考文献> [1] 化学工学会, 改定七版 化学工学便覧, 2011, pp. 51

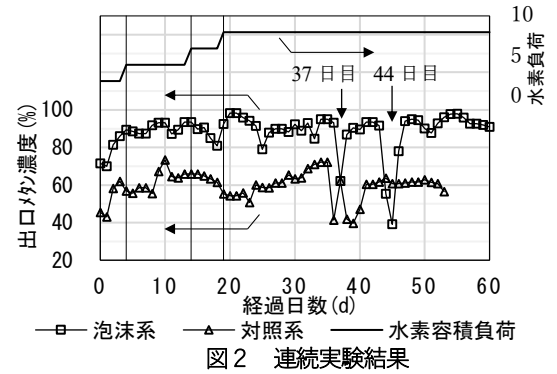


図2 連続実験結果

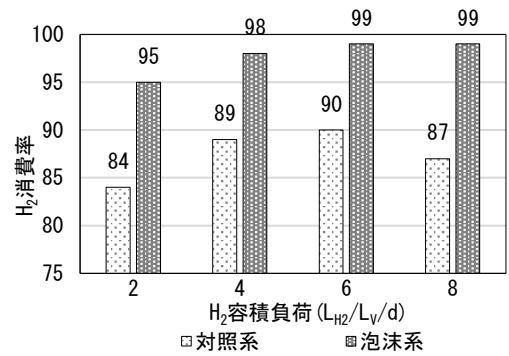


図3 水素負荷と消費率の比較

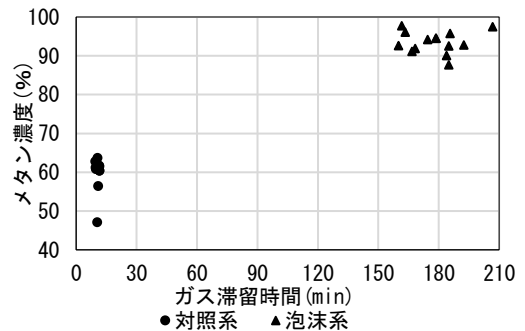


図4 定常状態時の投入ガス滞留時間と出口メタン濃度の関係