

光反応装置による消化ガスの脱硫処理に関する研究

岩手大学 学生会員 ○阿部詩穂

岩手大学 正会員 石川奈緒 笹本誠 伊藤歩 海田輝之

1. はじめに

下水汚泥の嫌気性消化に伴い消化ガスが発生する。消化ガス中に含まれるメタンはエネルギー利用が可能であり、発電等に利用されている。しかしながら、消化ガスを未処理のまま燃焼すると、消化ガス中に含まれる硫化水素 (H_2S) が設備の腐食の原因となるため、脱硫処理が必要となる。現在、脱硫剤を用いた乾式の脱硫法が広く用いられているが、廃脱硫剤を産業廃棄物として埋め立て処分する必要がある。そこで、本研究では、廃棄物発生を低減する脱硫法として、脱硫剤を用いない、光反応装置を用いた脱硫処理を検討した。

2. 実験方法及び実験条件

実験には、岩手県内の都南浄化センターと北上浄化センターの消化ガスを用いた。乾式脱硫装置のガス流入口からアナリティックバリアバッグを用いて消化ガスを採取した。ガスの成分測定には気体検知管 (H_2S 、 SO_2 、 O_3 、 H_2O) とガスクロマトグラフィー (GC、検出器：TCD、成分： CH_4 、 CO_2 、 O_2 、 H_2) を使用した。ガス中の H_2S 濃度は、都南浄化センターで約 400 ppm、北上浄化センターで約 1,400~1,800 ppm の範囲であり、ガス採取日によって異なっていた。 H_2S の除去効率を向上するため、酸素 (O_2) を消化ガス中に注入したガス (O_2 濃度：6%~8%) と注入していないガス (O_2 濃度：0.5%~1.0%) を用いた。 O_2 注入後の消化ガス中の成分は CH_4 が約 50%、 CO_2 が 40%、 H_2 が 30~40 ppm であった。

実験では、二重管型光触媒反応装置を用いた。管内部の構造としてはステンレス箔基材に二酸化チタン (TiO_2) を溶射した触媒ありのスパイラル構造と、触媒がない空洞構造の 2 種類とした。装置の有効体積は基材がない場合で 1,650 cm^3 、基材がある場合で 1,550 cm^3 であり、ここではこれらの容積を考慮して滞留時間 (=有効体積/流量) を 6 分とした。内管には波長 250 nm 以上の紫外線の透過率が 85%、波長 180 nm の透過率が 80% の合成石英管を用いた。光源には主波長の異なる殺菌ラ

ンプ (主波長：254 nm) あるいはオゾンランプ (主波長：185 nm と 254 nm) を使用し、内管の内側に装着した。

図-1 に実験概略図を示す。実際の処理施設の温度とほぼ同じ 35 $^{\circ}\text{C}$ に設定したインキュベーター内に実験器具を配置した。消化ガスを定量ポンプで流量 16~17 L/hr で連続的に流入させ、除湿または加湿を行った。除湿は、保冷剤を入れた約 3 $^{\circ}\text{C}$ の水にガス供給のためのフーメドチューブを浸して行った。ただし、都南浄化センターの消化ガスについては除湿を行わなかったが、便宜上、除湿の条件に含めた。水分濃度は 4~15 mg/L であった。加湿は、ウォーターバスを用いて気体洗浄瓶内の水温を約 80 $^{\circ}\text{C}$ に設定し、その洗浄瓶内に消化ガスを通過させて行った。水分濃度は 22~41 mg/L であった。加湿または除湿を行ったガスを装置内に送り、エアポンプで外管と内管の間で循環混合した。装置からの流出ガスは、残留する SO_2 や O_3 を除去するために、後段の洗浄瓶内の水に通してから排気した。光照射前に装置流出直後の H_2S 濃度が一定になったことを確認した後に光の照射を開始し、 H_2S 濃度を経時的に測定した。光照射後は、装置前後の流入ガス、流出ガス、洗浄瓶後の排気ガスの成分を測定した。検知管で測定するためのガスはチューブからコックを介して直接採取し、また、洗浄瓶後の排気ガスの一部は GC で測定するために、アナリティックバリアバックに採取した。異なる条件において H_2S 除去効率を比較するために、除去速度 [mL/hr] (= (初期流出濃度 [mL/L] - 最終的な流出濃度 [mL/L]) × 流量 [L/hr]) を算出した。なお、最終的な濃度は定常状態での 3 つの値の平均値を用いて算出した。

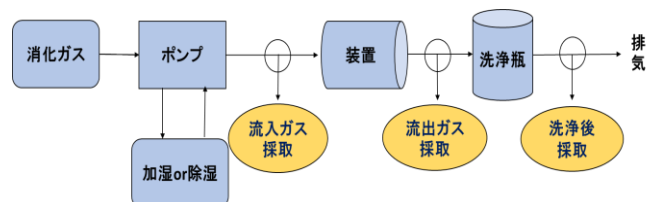


図-1 実験概略図

キーワード 消化ガス、乾式脱硫処理、光反応装置、二酸化チタン、オゾンランプ

連絡先 岩手大学：岩手県盛岡市上田 4-3-5 TEL 019-621-6449

3. 実験結果及び考察

図-2 は都南浄化センターの消化ガスについてオゾンランプを用いた場合での H_2S 濃度の経時変化を示している。最終的な H_2S 濃度は、除湿・酸素なしで 200 ppm、除湿・酸素ありで 190 ppm、加湿・酸素なしで 140 ppm、加湿・酸素ありで 150 ppm となった。除去速度で比較すると、除湿・酸素なしで 2.9 mL/hr、除湿・酸素ありで 3.0 mL/hr、加湿・酸素なしで 2.9 mL/hr、加湿・酸素ありで 3.3 mL/hr となり、加湿と酸素添加によって除去効率が若干向上することが分かった。

図-3 は北上浄化センターの消化ガスについて殺菌ランプを用いた場合での H_2S 濃度の経時変化を示している。最終的な H_2S 濃度は、除湿・触媒なしで 1,600 ppm、除湿・触媒ありで 1,520 ppm、加湿・触媒ありで 1,590 ppm となり、殺菌ランプを用いた場合では触媒や加湿の有無による差は見られなかった。また、除去速度を比較してみても同様に除去効率の上昇は見られなかった。

図-4 はオゾンランプを用いて 8 条件で行った場合の H_2S 初期濃度と除去速度の関係を示している。なお、初期濃度 700~900 ppm の結果は過去のデータ（都南浄化センター）を用いている。この図から、初期濃度に比例して除去速度が大きくなることが分かる。また、同じ初期濃度であっても除湿よりも加湿の条件の方が除去速度が大きくなった。しかしながら、加湿の条件では触媒や酸素添加の効果は見られなかった。一方、除湿の条件では酸素添加の効果が見られた。

オゾンランプを用いた場合での洗浄前流出ガスの SO_2 濃度は 70~360 ppm の範囲であり、初期 H_2S 濃度が高いほど分解副生成物の SO_2 生成量が高くなった。 SO_2 の生成率 (SO_2 濃度 [ppm] / H_2S 除去量 [ppm] $\times 100$) は、酸素添加なしの場合で約 23%、酸素添加ありの場合は約 43% となった。一方、流出ガスの O_3 濃度は酸素添加なしの場合で 0.01~0.1 ppm、酸素添加ありの場合で 0.5~3.6 ppm であり、酸素を添加した場合の方が生成量が多いことから、酸素を添加して生成された O_3 が H_2S の分解や SO_2 の生成に関与していた可能性が考えられる。流出ガス中の CH_4 濃度は光照射前後で変化せず、光反応による CH_4 の分解は起こらなかった。

4. まとめ

オゾンランプを用いた場合では、初期 H_2S 濃度の値が大きいほど H_2S の除去速度が大きくなり、同程度の

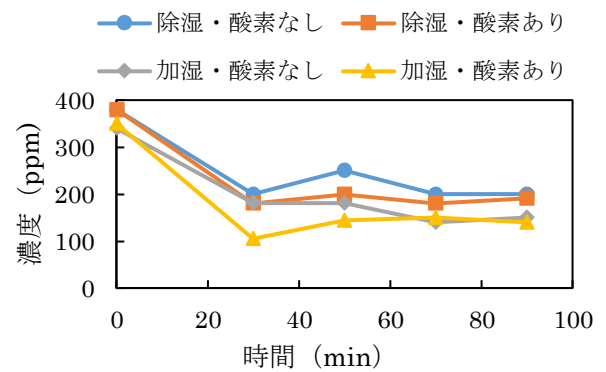


図-2 H_2S 濃度の経時変化（都南浄化センターの消化ガス、オゾンランプ）

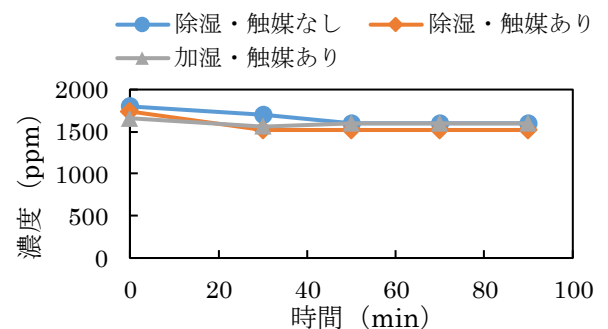


図-3 H_2S 濃度の経時変化（北上浄化センターの消化ガス、殺菌ランプ）

● 触媒あり・酸素あり・加湿 ■ 触媒あり・酸素なし・加湿
 ▲ 触媒なし・酸素あり・加湿 ◆ 触媒なし・酸素なし・加湿
 ○ 触媒あり・酸素あり・除湿 □ 触媒あり・酸素なし・徐湿
 △ 触媒なし・酸素あり・徐湿 ◇ 触媒なし・酸素なし・徐湿

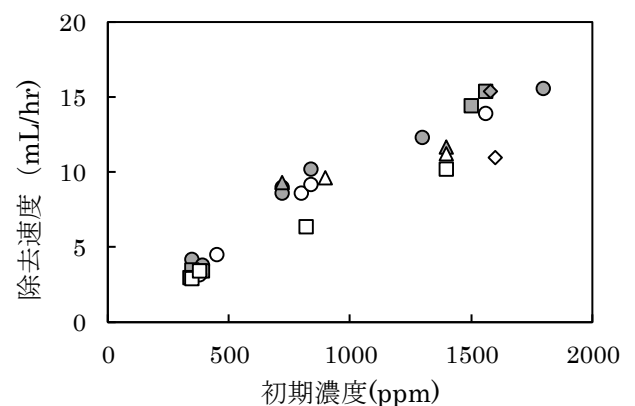


図-4 H_2S の初期濃度と除去速度の関係（オゾンランプ）

初期濃度では加湿によって除去速度が高くなることが分かった。 H_2S 初期濃度が 1,600~1,800 ppm であり、殺菌ランプを用いた場合では、オゾンランプに比べて除去速度は顕著に低くなり、触媒や加湿による除去効果は見られなかった。