

(36) 消化ガス吸着貯蔵技術の有効性と性能維持特性の基礎的検討

Fundamental Evaluation of New Effective Adsorption Biogas Storage Technology

姫野 修司*, 豊田 大賀*, 小松 俊哉*, 藤田 昌一*, 澤原 大道**

Shuji HIMENO*, Taiga TOYOTA*, Toshiya KOMATSU*, Shoichi FUJITA* and Hiromichi SAWAHARA**

ABSTRACT; Effective utilization of sludge-digestion gas (biogas) could be contributed to promotion of reducing greenhouse gasses and creation of a recycling society. However, the delay in the development of gas storage technology prevents the effective utilization. In this paper a new technology of biogas storage system is introduced, and the capability of the new system is evaluated.

First, we evaluated the adsorbent suitable for this system. High pressure adsorption equilibria of methane and carbon dioxide at 298K up to 6 MPa on various adsorbents were measured, and their adsorbents were evaluated in consideration of net dimensionless density $[V/V]$ for this system. We found that the high packed density activated carbon made from the coconut cell is suitable for this system.

Secondly, we measured and modeling of the biogas storage capacity of activated carbon. Adsorption equilibria of binary mixture of methane and carbon dioxide at 298K and pressures to 1 MPa were also measured with the volumetric-flow desorption method and analyzed using an Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) which was one of the most general multi component adsorption equilibrium theories. The IAST gave the good prediction of adsorption equilibrium of methane and carbon dioxide mixed gases that were primary components of biogas. Therefore, biogas storage capacities are probably predicted by the IAST, and net biogas storage capacities of this technology are 13 times larger and 9 times larger than that of conventional compressed storage at 0.3 MPa and 0.7 MPa respectively.

Finally, influences of impurities in biogas on adsorption performance were evaluated. We conclude that the major cause of decreasing on adsorption performance was moisture in biogas, and the storage capacity was maintainable for a long period of time by removing moisture from biogas.

KEYWORDS; adsorption, adsorption storage, activated carbon, biogas,

1. 結論

近年、環境負荷の低減、循環型社会形成のため未利用バイオマスの利用促進が求められている。そのような中で下水汚泥消化工程（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、この消化ガスの完全有効利用が温室効果ガス削減や循環型社会形成に貢献できるものと考えられる。消化ガスの主成分はメタン約 65%、二酸化炭素約 35%であり、その他に水分、硫化水素、有機酸などの微量成分を含んでおり、その発生量は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 m^3 である¹⁾。

現在、下水処理場で生成した消化ガスは低圧ガスホルダーに 2~5 atmG にて圧縮貯蔵され、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 6~7 割程度であり、残りの 4~3 割は焼却廃棄されており、消化ガスの貯蔵や輸送にかかる技術開発の遅れが有効利用拡大の阻害要因になっている²⁾。そこで、本研究では既存の圧縮貯蔵よりも貯蔵量を増加できる新しい貯蔵技術として、吸着剤を用いた吸着貯蔵について着目した。近年、吸着貯蔵は天然ガス自動車や燃料電池などの分野においてメタンや

*長岡技術科学大学 (Nagaoka University of Technology)

**月島機械株式会社 (Tsukishima Kikai CO., LTD.)

水素を貯蔵するための技術として世界中で研究され³⁻⁵⁾、細孔径の小さい活性炭などの炭素系吸着剤が適しており、その効果が証明されている。しかし、それらの研究は全てメタン、水素単独の研究であり、消化ガスで検討する際には多成分吸着貯蔵技術になるが、そのような研究はあまり行われていない。

現在、山形県鶴岡市の浄化センター内に吸着剤を用いた消化ガス貯蔵プラントが試験的に運転されており、実用化に対する研究^{2),6),7)}の中では、メタン、二酸化炭素混合ガス(65:35, vol:vol)ガスの0.68~0.80 MPa、25℃等温での貯蔵量は活性炭体積の約30倍と報告されている。しかし、これらの報告では検討している吸着剤の種類が少なく、多成分ガスの貯蔵技術の性能評価が十分とは言えない。また、消化ガスには、水分や微量有機物など吸着能力に影響を与えると考えられる不純物が含まれるがそれらの貯蔵性能への影響の基礎的検討が行われておらず、性能維持特性も明らかになっていない。そこで本研究では、これまでメタン貯蔵研究で用いられている吸着剤を含む7種類の吸着剤についてメタン、二酸化炭素の吸着貯蔵性能の評価を行い、吸着貯蔵に適した吸着剤の選定を行った。また、メタン、二酸化炭素の混合ガスの平衡吸着量を求め、多成分系吸着理論を用いて解析を行い、組成および圧力による貯蔵量の違いを明らかにした。さらに、消化ガス中の不純物として水分、微量有機物の定量的な影響を初めて明らかにし、性能維持特性を評価した。

Table 1. Physical characteristics of adsorbent used this study

Sample (fab.)	Shape	Raw material	S_{BET} [m ² /g]	V [mL/g]	d [g/mL]
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
Norit R0.8 Extra (Norit)	Cylinder	Peat	1450	0.47	0.43
Maxsorb (Kansai Netu Kagaku)	Powder	Charck	3250	1.79	0.29
BPL (Calgon Carbon)	Granular	Coal	1150	0.43	0.51
Molsiebon X ₂₀₄ (Takeda)	Cylinder	-*)	570	0.25	0.58
A10 (A' dall)	Fiber	Petroleum pitch	1200	0.53	0.2

*) : No data from fab.

S_{BET} : BET surface area, V: Pore volume, d: Packed density

2. 実験

2.1 吸着剤

吸着剤の選定においては、メタン、二酸化炭素の吸着性能が高い吸着剤を選定する必要がある。メタンの臨界温度は190.6 Kであり、常温での貯蔵においてはメタンは超臨界流体として振舞うことになり、蒸気の状態よりも吸着力は小さくなる。また、二酸化炭素の臨界温度は304.1 Kであるため比較的気温の高い条件では超臨界流体として振舞う。超臨界流体を多量に吸着させることは困難である

が、メタンに対する吸着剤としては、大きな比表面積を有するもの^{8,9)}、細孔直径として1nm前後の小さな細孔を有するもの^{10,11)}、疎水性表面を有するものが適していると考えられる¹²⁾。これらの理由としては、比表面積は吸着容量を表す指標で、一般的には比表面積が大きな吸着剤ほど吸着量が多くなること、メタンなどの超臨界流体の吸着では細孔径の小さなものほど吸着力が強くなること、極性の類似した分子同士の親和力は高くなる傾向があるため、吸着質分子が疎水性であれば疎水性表面を持つ炭素系吸着剤に対して吸着が有利に働くためである。また、システムの規模が大きい場合には、大量に使用するため入手が容易で安価なものが要求される。これらの条件を満たす吸着剤として、活性炭、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モレキュラーシービングカーボンが挙げられ、メタン、二酸化炭素吸着にはこのような炭素系の材料が有効であることも確認されている¹³⁻¹⁵⁾。そこで本研究では、これらの吸着剤の中でメタン、二酸化炭素のような低分子に対する吸着性能に優れていると考えられるもの、国内外でメタンなどの吸着貯蔵の研究報告のあるものを7種類用いて検討を行った。本研究で使用した吸着剤の物性をTable 1に示す。ここで、大阪ガス㈱のActivated Carbon AおよびActivated Carbon Bは間接名称であり、その他の吸着剤は全て製品名である。

2.2 実験装置

2.2.1 単成分吸着平衡測定装置

本研究では消化ガスの吸着貯蔵の評価を行うため、純度 99.9%以上のメタンと二酸化炭素を用いた。各吸着剤のメタンおよび二酸化炭素の吸着性能を評価するため、Figure 1 に示すような容量法を用いた単成分吸着平衡測定装置を設計、作製し、メタン、二酸化炭素の吸着等温線の測定を行った。測定部は恒温槽内に配置されている。吸着等温線測定に最も影響を及ぼす装置のリークを少なくするため、取り外しを行わない継ぎ手は全て溶接を行った。取り外しを行う配管部の継ぎ手は Swagelok を使用した。また、広範囲の絶対圧力の測定のために2つの異なった測定範囲の圧力センサー (Baratron, MKS) を使用した。温度制御は5℃から70℃までの範囲を±0.1℃で制御した。この装置は±3%以内の精度での吸着等温線測定が可能である。

実験は窒素雰囲気下 420K で5時間加熱処理した吸着剤を正確に秤量した後に吸着剤容器 F に入れ、340K で加熱しながらロータリーポンプ L で1時間真空排気してから行った。吸着量 [mol] は通常の容量法による測定と同様に測定温度、既知の容積および吸着前後の圧力変化より (1) 式を用いて算出した¹⁶⁾。

$$n_{Total} = q + \frac{pV}{ZRT}$$

2.2.2 多成分吸着平衡測定装置

消化ガスはメタン、二酸化炭素を主成分とする混合気体であり、消化ガスの吸着貯蔵においてはこれらの2成分吸着現象が起こる。そこで多成分の吸着平衡を測定するため Figure 2 に示すような Volumetric-flow desorption 法¹⁷⁾を用いた多成分吸着測定装置を設計、作製した。実験方法は混合ガス容器 B に所定の混合ガスを作製し、圧力調節器 C にて設定圧力に調整した後、前処理をした吸着カラム H に混合ガスを流し、吸着平衡に到達させる。吸着平衡到達の確認は吸着カラム前後のガスの組成の一致をガスクロマトグラフ (GC) K で確認した。その後、吸着カラム部以外を真空排気する。次に吸着カラム中に存在する全ガス量を把握するため、吸着カラムを 340K で加熱し吸着しているガスを脱着させ、同時に脱着容器 O を液体窒素で冷却することにより吸着剤カラムの全てのガスを脱着容器に回収する。その後、298 K にした後、圧力と容積より全ガス量を算出し、吸着カラム内の空隙の部分や配管部の容積分の量を差し引いて吸着剤の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。

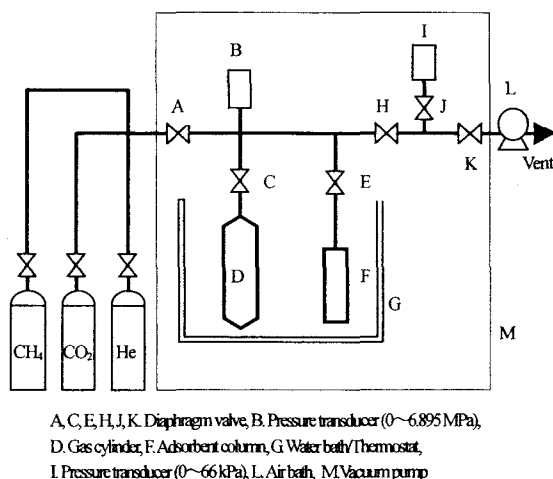


Figure 1. Schematic diagram of pure component adsorption apparatus used in this study

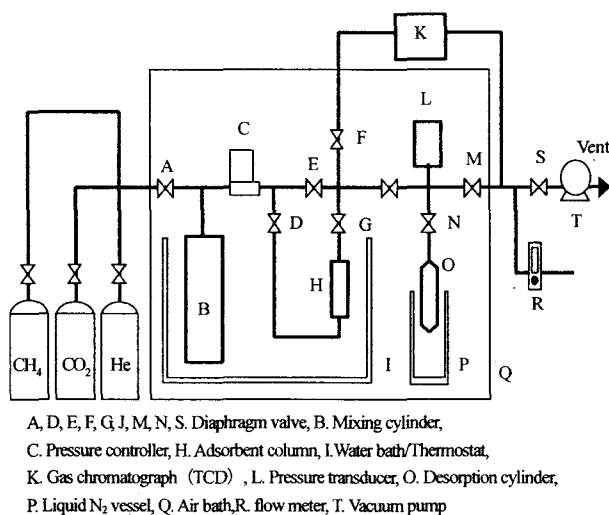


Figure 2. Schematic diagram of multi component adsorption apparatus used in this study

2.3 実消化ガスを用いた消化ガス中の不純物の影響把握実験

消化ガス中にはメタン、二酸化炭素以外に微量物質として窒素、水素、硫化水素、水分、シロキサンなどの有機物などが混在しており、これら不純物が吸着性能に与える影響を検討する必要がある。不純物の中で窒素、水素は常温ではほとんど吸着しないため、考慮する必要がなく、腐食性のある硫化水素は下水処理場では必ず事前に除去されるため影響はないと考えられる。しかし、水分においては活性炭に水分が吸着するとメタンの吸着能が低下するとの報告^{18,19)}があり、また、消化ガス中の微量有機物に関してはこれまで報告がない。したがって、本研究では水分および消化ガス中の微量有機物が吸着性能に与える影響の把握を行った。これらの物質はメタン、二酸化炭素よりも吸着選択性が高く、貯蔵したガスを減圧して回収しても細孔内に残存するため、メタン、二酸化炭素の吸着量が減少するものと考えられる。

消化ガス中の不純物が吸着性能に与える影響を確認するため、鶴岡市浄化センターにて発生した消化ガスから脱硫塔で硫化水素を取り除いたガスを吸着剤に通気させ、消化ガス中の不純物を吸着させた。消化ガスの通気は前処理として 420K で 5 時間加熱処理を施した Activated Carbon B をステンレスカラムに充填した。通気したガス量はそれぞれ 30 L/g-AC、130 L/g-AC、1000 L/g-AC であり、1 日 1 回 5 atmG で消化ガスを貯蔵したと仮定すると、それぞれ 3 ヶ月分、1 年分、10 年分の消化ガス量に相当する。吸着した不純物は不純物重量/吸着前吸着剤重量で求まる不純物添加率 R_i で表しており、それぞれの R_i は 0.07、0.26、0.31 となる。

それぞれの吸着剤について単成分吸着量の測定と同様な方法で、単成分吸着平衡測定装置を用いて 298 K におけるメタン 65%、二酸化炭素 35% の混合ガスの合計吸着量を測定し、有効貯蔵量の評価を行った。また、水分のみを吸着したものと不純物を吸着したものを比較して微量有機物の影響の確認を行った。

3. 結果と考察

3.1 消化ガス吸着貯蔵に適した吸着剤の選定

本研究で用いた 7 種類の吸着剤について、吸着性能を把握するため吸着剤の単位重量あたりの 298 K におけるメタンの吸着等温線を測定した (Figure 3)。この結果より、KOH 賦活活性炭である Maxsorb の単位重量あたりの吸着量が他のものより 2 倍程度高く示した。これは比表面積、細孔容積が他の吸着剤に比べて 3 倍程度あるために高くなったものと思われる。吸着剤の比表面積、細孔容積が大きいものほど高い単位重量あたりの吸着量が高くなる傾向にあった。この結果より、比較的メタン吸着性能が高かった Activated Carbon A、Activated Carbon B、Norit R0.8 Extra、Maxsorb の 4 種類について二酸化炭素の吸着性能を検討するため、メタンと同様に二酸化炭素の吸着等温線の測定を行った。この結果を Figure 4 に示す。これよりどの吸着剤においても二酸化炭素の吸着性能はメタンに比べて約 2 倍の吸着剤単位重量あたりの吸着量を示しており、二酸化炭素はメタンよりも選択的に吸着することが

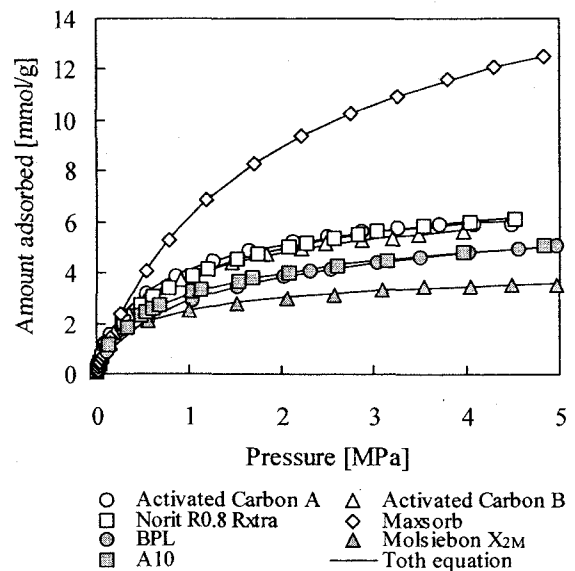


Figure 3. Methane surface excess adsorption isotherm of each activated carbon and fit of Toth equation at 298K

確認できた。

また、貯蔵容器に吸着剤を充填した貯蔵性能の評価においては吸着剤単位重量あたりの吸着量だけでなく、吸着剤の単位容積あたりの吸着量で評価すべきであり、さらに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、貯蔵量の評価として(2)式で表される貯蔵量 a^* [V/V]²⁰を用いた。貯蔵量とは貯蔵容器容積あたりの貯蔵されたガスの容積を示しており、貯蔵されたガスは圧力 101.3 kPa、温度 288.15 K における容積を表している。

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

さらに、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ため、大気圧における貯蔵量分は回収することができない。そこで1気圧の貯蔵量を差し引いたメタンの利用可能な貯蔵量(有効貯蔵量)を縦軸に圧力を横軸に表し、圧縮貯蔵と比較したものを Figure 5 に示す。この結果より、単位吸着剤重量あたりの吸着量では2倍程度高かった Maxsorb が有効貯蔵量に換算すると2 MPa 付近まで Activated Carbon A および Activated Carbon B よりも劣っており、これは、貯蔵量を算出する際には空隙に存在するガス量を考慮することによって吸着剤の充填密度が大きく影響するためである。充填密度の低い繊維状活性炭 A10 と粉末状活性炭 Maxsorb は効率が悪いことが分かる。充填密度が0.6 と高い Activated Carbon A および Activated Carbon B が2 MPa 付近までは最も高い結果となった。以上のことより、高い貯蔵能力を確保するためには吸着性能と共に充填密度が重要であることが確認できた。

Maxsorb などの高比表面積を有する粉末活性炭をペレットやディスク状にすることによって充填密度をあげる研究²⁰もあるが、充填密度をあげると比表面積や細孔容積が3割から5割程度小さくなることもあり、貯蔵用吸着剤として適用するには技術的にさらに検討が必要と考えられた。また、Norit R0.8 Extra においても有効貯蔵量が低い因此これ以降の検討では除外した。Activated Carbon A および Activated Carbon B については有効貯蔵量が高く、ハンドリングも破碎状であるため共に良好であると判断した。そして、貯蔵圧力範囲である1 MPa 以下では Activated Carbon B のほうが僅かに有効貯蔵量を高く示したため、

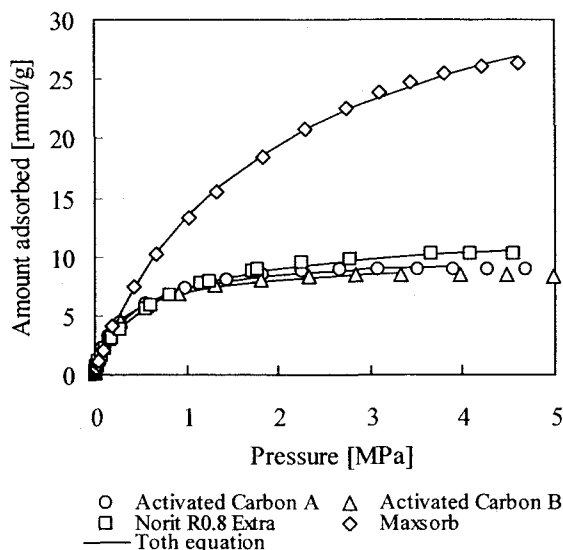


Figure 4. Carbon dioxide surface excess adsorption isotherm of each adsorbent and fit of Toth equation at 298K

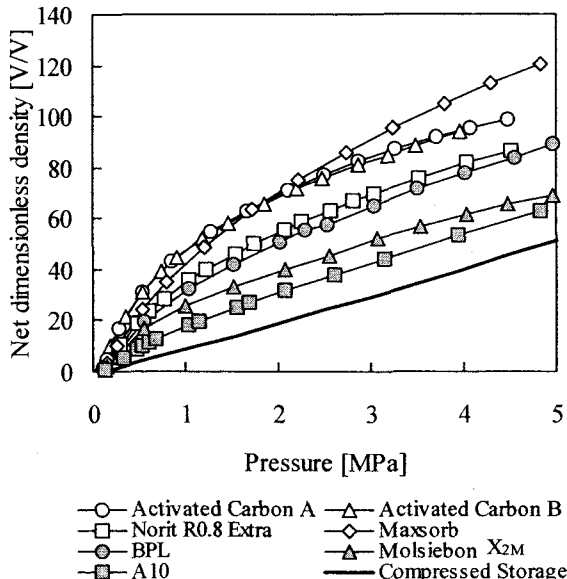


Figure 5. Net dimensionless density of methane on each adsorbent at 298 K

検討した7種類の吸着剤で最も適した吸着剤と考えられるものとして Activated Carbon Bを選定した。また、今回検討した吸着剤と既存の天然ガス(メタン)貯蔵の研究²²⁻²⁴⁾で研究・開発されている吸着剤の1 MPaにおける吸着剤重量あたりのメタン貯蔵量を式(2)を用いて算出し比較した結果、メタン貯蔵用に検討されている吸着剤のメタン貯蔵量が60 [V/V]前後であるのに対して、本研究で貯蔵量が比較的高い吸着剤についても50 [V/V]程度とほぼ同等の性能であると考えられ、本研究で検討している吸着剤の吸着貯蔵性能の高さを確認することができた。

3.2 吸着貯蔵における消化ガス貯蔵量の評価

7種類の吸着剤のうち最適であると考えられた Activated Carbon Bを用いて消化ガス貯蔵性能評価のためメタン、二酸化炭素の混合ガスでの吸着平衡の測定を行った。実験条件は全圧: 0.12、0.25、0.50、0.75、1.00 MPa、気相メタン分圧: 0.25、0.50、0.65、0.75、温度 298 K である。また、測定した結果と多成分吸着平衡理論を用いて推算した結果を比較した。多成分吸着平衡理論が適用可能であることが実証できれば、測定が困難である多成分の吸着平衡関係を任意の組成、圧力で推算、予測を行うことが可能となる。ここで本研究では最も広く用いられている多成分吸着平衡理論の一つである Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST)²⁵⁾を用いた。IASTは単成分吸着等温線のみを用いて熱力学的に多成分系の吸着平衡関係を推算する方法である。IASTで予測を行う場合は、正確な単成分吸着等温式が必要であるため、(3)式で示す活性炭などの不均一表面を持つ吸着剤の吸着等温式を正確に表すことができる Toth 式²⁶⁾を用いて IAST²⁷⁾によりメタン、二酸化炭素混合ガスの吸着量の予測の検討を行った。

$$a = \frac{mp}{(b + p')^{1/t}} \quad (3)$$

ここで(3)式の m, b, t は測定した吸着等温線のフィッティングによって得られる定数である。(3)式を用いてメタン、二酸化炭素の吸着等温線にフィッティングしたものを Figure 3、4 に示す。また、各吸着剤の Toth 式のパラメータと吸着等温線の平均偏差(AD)を Table 2 に示す。その結果、実験値と Toth 式での吸着等温線はよく一致したため、Toth 式を用い、IAST で予測することとした。

実験値と IAST の推算値を比較した結果を Figure 6 に示す。実験値と推算値は極めてよく一致した。したがって、IAST を用いて任意の組成、圧力におけるメタン、二酸化炭素の混合吸着量を予測可能であることが示されたため、これらの成分の混合ガス貯蔵量の予測が可能で

Table 2. Parameters of Toth equation at each activated carbon and average deviation

	CH ₄				CO ₂			
	<i>m</i>	<i>b</i>	<i>t</i>	AD	<i>m</i>	<i>b</i>	<i>t</i>	AD
Activated Carbon	8.00	50.1	0.656	0.037	10.5	118	0.840	0.024
Activated Carbon	8.48	31.3	0.578	0.031	10.8	28.4	0.646	0.010
Norit R0.8 Extra	9.22	55.8	0.627	0.038	13.0	102	0.758	0.090
Maxsorb	20.1	298	0.656	0.018	41.9	474	0.827	0.077
BPL	9.62	22.8	0.487	0.005	—	—	—	—
Molsiebon X _{2M}	5.36	8.82	0.448	0.008	—	—	—	—
A10	8.74	15.8	0.470	0.013	—	—	—	—

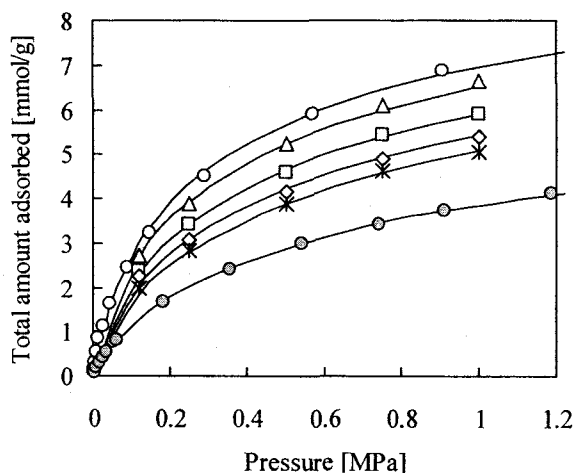


Figure 6. Comparison of IAST (—) and total surface excess adsorption isotherm of each pure gases CH₄ (○), CO₂ (○), CH₄+CO₂ mixtures [*y*_{CH₄}=0.25 (△), 0.50 (□), 0.65 (◇), 0.75 (*)]

あることが明らかとなった。そこで、消化ガス組成におけるメタン、二酸化炭素の混合ガスの貯蔵量を、IASTを用いて推算し既存の貯蔵方法である圧縮貯蔵に比べてどの程度の効果が得られるかを確かめた。その結果を Figure 7 に示す。縦軸は 1 気圧分の貯蔵量を差し引いた有効貯蔵量、横軸は大気圧を基準としたゲージ圧で示している。この結果、Activated Carbon B において下水処理場における貯蔵運転圧力である 2 atmG、7 atmG における圧縮貯蔵と比較すると、それぞれ 13 倍、9 倍の貯蔵量が得られることが明らかとなり、この量はそれぞれ 26 atmG、63 atmG の圧縮貯蔵における貯蔵量に相当する。また、森田ら⁹⁾は消化ガスの吸着貯蔵の基礎実験で吸・脱着熱および外気温の影響が考慮されない等温過程での 298 K における吸着剤へのメタン 65%、二酸化炭素 35% の混合ガスの貯蔵量として、貯蔵ガス容積/吸着剤容積で示した吸着倍率で示しており、0.3 MPa において吸着倍率が約 24 倍、0.7 MPa において吸着倍率が 35 倍になると報告している。そこで本研究にて森田らの実験と同等の条件にて IAST で予測した消化ガス貯蔵量を森田らと同様に計算し、吸着倍率で表すと 0.3 MPa で 31 倍、0.7 MPa で 59 倍になり、Activated Carbon B を用いた消化ガス吸着貯蔵の効果が高いことが示された。また、吸着剤を用いた消化ガス吸着貯蔵における有用性も明らかとなった。しかし、この予測は 298 K の等温過程における結果であり、実際の貯蔵システムにおいては、吸着時の発熱反応、脱着時の吸熱反応および外気温の影響を受けることによって貯蔵量が減少するものと考えられ、今後検討する必要がある。

3.3 消化ガス中の不純物の影響評価と運転維持特性の把握

消化ガスを通気した活性炭は Activated Carbon B を用いた。 $R_i=0.07$ 、 0.26 、 0.31 の Activated Carbon B と清浄状態の Activated Carbon B についてメタン 65%、二酸化炭素 35% の混合ガスの合計吸着量を測定し、それらの有効貯蔵量を比較したものを Figure 8 に示す。この結果より、 $R_i=0.07$ においては 5 atmG における有効貯蔵量が清浄状態の活性炭に比べて 65% まで低下し、 $R_i=0.26$ 、 0.31 ではそれぞれ 37%、13% となり、 $R_i=0.31$ では圧縮貯蔵のものほとんど変わらず、吸着剤のメタン、二酸化炭素が吸着する細孔の多くに不純物が吸着したことによって吸着能が低下していると考えられる。よって、水分、微量有機物などの不純物を除去せずに消化ガスの吸着貯蔵を行うと貯蔵能力はわずか 3 ヶ月間で 65% まで、1 年間で 37% まで低下することが明らかとなった。しかし、この実験では消化ガス中の不純物の影響を総合的にしか見ておらず、水分とその他の微量

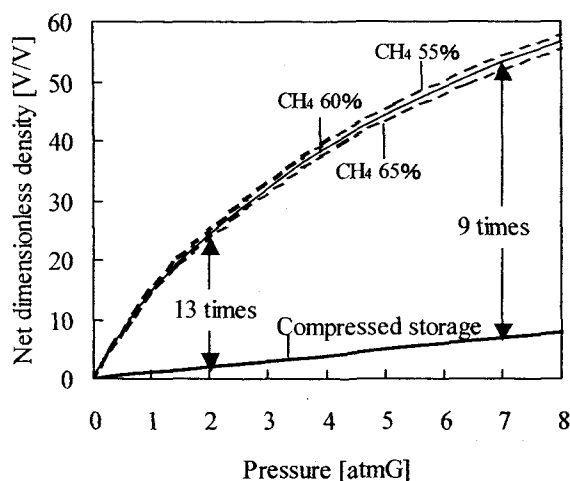


Figure 7. Prediction of the data for biogas store with IAST using Activated Carbon B at 298 K

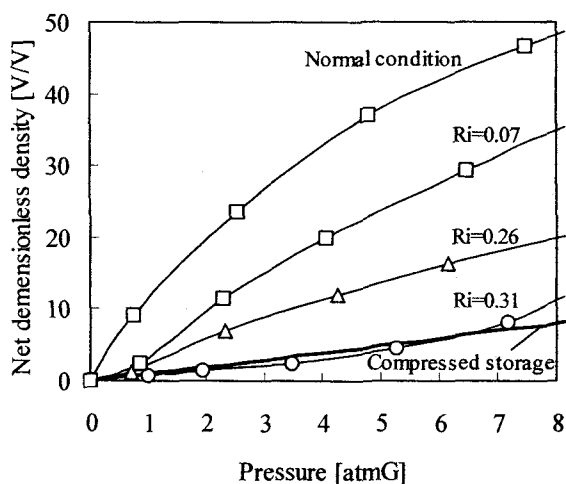


Figure 8. Influence of the impurities in sewage sludge digested gas to adsorption storage performance

有機物などでは除去対策なども大きく異なるため、それぞれの影響の確認を行う必要がある。

消化ガス中では水分はその温度で飽和状態に近く、吸着性能に影響を及ぼすと考えられるその他の微量有機物などの不純物に比べるとその濃度は非常に大きい。さらに、脱硫塔でいくらかは消化ガス中の微量有機物が除去され、その濃度は減少しており、消化ガスを通気した吸着剤に吸着している物質量の多くが水分であると考えた。したがって、 $R_i=0.31$ の Activated Carbon B 中の吸着物質の大部分が水分であると仮定し、水分のみを添加した吸着剤の有効貯蔵量との差が水分を除く不純物の影響として比較を行った (Figure 9)。この結果、水分のみを添加した Activated Carbon B の有効貯蔵量が上回った。 $R_w=0.30$ の 5 atmG における貯蔵能力は清浄状態のものに比べて 29%まで低下し、 $R_i=0.31$ においては 13%まで低下している。よって貯蔵能力低下に大きく起因する物質は水分であることが示唆され、水分以上の不純物が及ぼす影響は 16%であり貯蔵能力への大きな影響は見られなかった。これらのことより、消化ガスの前処理として水分をコンプレッサーや水分除去剤などにより完全に取り除くことで、約 10 年間同じ吸着剤を用いてもその貯蔵能力は 84%程度保持できることが明らかとなった。

消化ガス中の水分とその他の微量有機物などの不純物の消化ガス貯蔵能力に与える影響をそれぞれ定量的に評価した結果、消化ガス中の不純物としては水分が最も貯蔵能力に与える影響が大きいことが明らかとなった。したがって、水分以外の不純物の影響は少なく消化ガスの前処理ではまず水分を除く必要があることが示され、消化ガス吸着貯蔵における運転維持特性の評価を行うことができた。

4. 結論

吸着剤を用いた消化ガスの吸着貯蔵技術の評価として、メタン、二酸化炭素単独と混合ガスの吸着性能評価および不純物の影響把握を行った結果、以下のような知見が得られた。

- 1) 7 種類の吸着剤についてメタン、二酸化炭素の吸着量を測定し、吸着貯蔵に最も適した吸着剤の評価として、有効貯蔵量、ハンドリングで評価した結果、吸着性能が高く、充填密度が最も高かった Activated Carbon B が有効貯蔵量を最も高く示し、破砕状でハンドリングの良いため、吸着貯蔵に適した吸着剤は Activated Carbon B であることを明らかにした。また、本研究で検討した活性炭は天然ガス(メタン)貯蔵などの研究で開発されている吸着剤と性能はほぼ同等であり、性能の高さを示すことができた。
- 2) Activated Carbon B についてメタン、二酸化炭素の混合吸着平衡の測定を行い多成分吸着平衡理論である IAST による推算値との比較を行った結果、極めてよく一致したため、任意の組成、圧力におけるメタン-二酸化炭素混合ガスの貯蔵量を容易に予測可能であり、消化ガス中のメタン、二酸化炭素の組成や圧力による貯蔵量の違いを明らかにした。
- 3) IAST を用いて 298 K における消化ガスの主成分であるメタン、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、2 atmG で 13 倍 (26 atmG 分)、7 atmG で 9 倍 (63 atmG 分) のガスを貯蔵可能であることが明らかとなり、実際の消化ガスの高い吸着貯蔵の効果が示唆

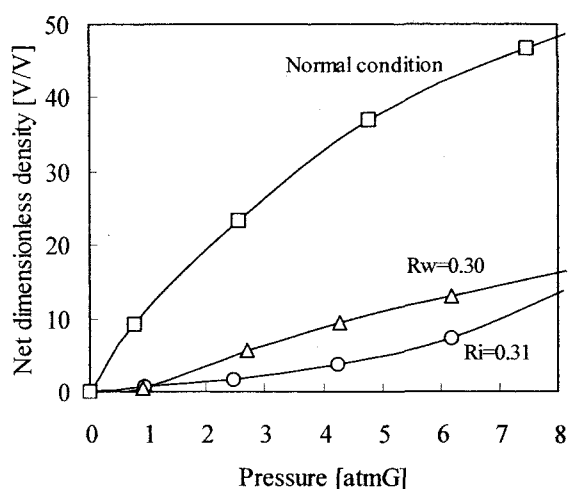


Figure 9. Comparison between net dimensionless density at Activated Carbon B containing impurities and moisture

された。

- 4) 消化ガス中の不純物のうち吸着性能に影響を及ぼす物質は水分と微量有機物と考えられ、そのうち貯蔵能力低下に大きく影響を及ぼす物質は水分であることを明らかにし、消化ガスの前処理として水分を完全に取り除くことで約 10 年間使用しても、その貯蔵能力は 84% 程度保持可能であることを明らかにした。

実際に吸着貯蔵を行う際には、吸脱着による熱の反応が伴うため吸着熱により貯蔵量が変化する。今後は吸・脱着熱の影響も考慮したより現実的な評価および、今回明らかとなった消化ガス吸着貯蔵性能へ多大な影響を与える水分について詳細に解析し、より効率的な消化ガス吸着貯蔵技術の開発を行う。

謝辞

本研究を行うにあたり、吸着剤を提供して頂いたメーカー各位、下水処理場内の実験においてご協力いただいた鶴岡市浄化センターに深く感謝の意を表します。

記号

a	: 吸着剤 1 g あたりの平衡吸着量 [mol/g]	a^*	: 貯蔵量 [V/V]
b	: Toth 式での平衡定数 [kPa] ⁻¹	m	: Toth 式での飽和吸着量 [mol/g]
n_{Total}	: 測定系内の全ガス量 [mol]	p	: 平衡圧力 [kPa]
p_0	: 101.325 [kPa]	q	: 平衡吸着量 [mol]
R	: 気体定数 [kPa · cm ³ · mol ⁻¹ · K ⁻¹]	t	: Toth 式での不均一性を示す定数 [-]
T	: 測定温度 [K]	T_0	: 288.15 [K]
V	: 測定系内の吸着剤容積を除く容積 [cm ³]	Z	: 圧縮性因子 [-]
ε	: 吸着剤の空隙率 [-]	ρ_B	: 吸着剤の充填密度 [g/cm ³]

参考文献

- 1) 日本下水道協会, 平成 10 年度版下水道統計, 2000
- 2) 森田弘昭, 工藤明, 新海幸男, 川崎達, 澤原大道: 温室効果ガスの削減を目的とした下水消化ガスの吸着貯蔵法の開発, 用水と廃水, 43, 215-219, 2001
- 3) K. J. Chang and O. Talu: Behavior and Performance of Adsorptive Natural Gas Storage Cylinders During Discharge, *Applied Thermal Engineering*, 16, 359-374, 1996
- 4) J. A. F. MacDonald and D. F. Quinn: Carbon Adsorbents for Natural Gas Storage, *Fuel*, 77, 61-64, 1998
- 5) P. Malbrunot, D. Vidal and J. Vermesse: Storage of Gases at Room Temperature by Adsorption at High Pressure, *Applied Thermal Engineering*, 16, 375-382, 1996
- 6) 落修一: バイオガス(消化ガス)の吸着貯蔵技術, 土木技術資料, 44, 8-9, 2002
- 7) 関健司, 落修一: 下水汚泥消化ガスの有効利用を広げる新たな貯蔵技術について, 月間下水道, 21, 21-26, 1998
- 8) E. R. Piñero, D. C. Amorós, A. L. Solano, S. Delpeux, E. Frackowiak, K. Szostak, F. Béfuin: High Surface Area Carbon Nanotubes Prepared by Chemical Activation, *Carbon*, 40, 1597-1617, 2002
- 9) D. L. Castelló, D. C. Amorós, A. L. Solano, D. F. Quinn: Influence of Pore Distribution on Methane Storage at Relatively Low Pressure: Preparation of Activated Carbon with Optimum Pore Size, *Carbon*, 40, 989-1002, 2002
- 10) P. Kluson, S. Scaife, N. Quirke: The Design of Microporous Fraphtic Adsorbents for Selective Separation of Gases, *Separation/Purification Technology*, 20, 15-24, 2000
- 11) V. Goetz and A. Guillot: An Open Activated Carbon/CO₂ Sorption Cooling System, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 2904-2913, 2001
- 12) 新エネルギー・産業技術総合開発機構: メタン貯蔵用炭素材の調査研究, 2000
- 13) D. L. Castelló, D. C. Amorós, and A. L. Solano: Powdered Activated Carbons and Activated Carbon Fibers for Methane Storage: A Comparative Study, *Energy & Fuels*, 16, 1321-1328, 2002
- 14) J. A. Monge, M. A. D. C. Lillo, D. C. Amorós and A. L. Solano: Methane Storage in Activated Carbon Fiber, *Carbon*, 35, 291-297, 1997
- 15) R. Reich, W. T. Ziegler, and K. A. Rogers: Adsorption of Methane, Ethane, and Ethylene Gases and Their Binary and Ternary Mixtures and Carbon Dioxide on Activated Carbon at 212-301 K and Pressures to 35 Atmospheres, *Ind. Eng.*

Chem. Process Des. Dev., **19**, 336-344, 1980

- 16) A. L. Myers and P. A. Monson : Adsorption in Porous Materials at High Pressure: Theory and Experiment, *Langmuir*, **18**, 10261-10273, 2002
- 17) J.-H. Yun, T. Düren, F. J. Keil, and N. A. Seaton : Adsorption of Methane, Ethane, and Their Binary Mixtures on MCM-41: Experimental Evaluation of Methods for the Prediction of Adsorption Equilibrium, *Langmuir*, **18**, 2693-2701, 2002
- 18) J. I. Joubert, C. T. Grein and D. Bienstock : Effect of moisture on the methane capacity of American coal, *Fuel*, **53**, 186-191, 1974
- 19) B. M. Krooss, F. van Bergen, Y. Gensterblum, N. Siemons, H. J. M. Pagnier, P. David : High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated Pennsylvanian coals, *I. J. Coal Geology*, **51**, 69-92, 2002
- 20) K. R. Matrangola, A. L. Myers and E. D. Glandt : Storage of Natural Gas by Adsorption on Activated Carbon, *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 1569-1579, 1992
- 21) S. Manzi, D. Valladares, J. Marchese and G. Zgrablich : Characterization of Maxsorb Activated Carbons and their Evaluation for Gas Storage, *Adsorption Science & Technology*, **15**, 301-309, 1997
- 22) D. F. Quinn : Supercritical Adsorption of 'Permanent' Gases Under Corresponding States on Various Carbons, *Carbon*, **40**, 2767-2773, 2002
- 23) L. Mentastay, R. J. Faccio and G. Zgrablich : High-Pressure Methane Adsorption in 5A Zeolite And the Nature of Gas-Solid Interactions, 105-113, 1992
- 24) X. S. Chen, B. Mccanney, T. J. Mays, J. A. Monge, D. C. Amoros and A. L. Solano : Theoretical and Experimental Studies of Methane Adsorption on Microporous Carbons, *Carbon*, **35**, 1251-1258, 1997
- 25) A. L. Myers and J. M. Prausnitz : Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption, *A.I.Ch.E. Journal*, **11**, 121-126, 1965
- 26) J. Tóth : State Equations of the Solid-Gas Interface Layers, *Acta*, **69**, 311-328, 1971
- 27) A. L. Myers and D. Valenzuela : Computer Algorithm and Graphical Method for Calculating Adsorption Equilibria of Gas Mixtures, *J. Chem. Eng. Jp.*, **19**, 392-396, 1986