

## メタン発酵ガスの脱炭酸システムの開発

*Development of CO<sub>2</sub> Separation System for Biogas*

大山 将央\* 井本 泰造\*  
Masao Ohyama Taizou Imoto

(2011年6月16日 受理)

キーワード：メタン発酵ガス，脱炭酸，常圧吸収法，高カロリー化，エネルギー利用

## 1. はじめに

現在，地球温暖化防止に向けて，再生可能なエネルギー源としてバイオマスの利用が進められている。日本では，下水汚泥や家畜排泄物などの有機性廃棄物は2008年において約2億7500万トン排出されており（廃棄物排出量全体の約68.1%）<sup>1)</sup>，大量に安価に入手できるバイオマスとして注目されている。

その利用技術として，これまでにメタン(CH<sub>4</sub>)発酵法が主に用いられ，全国で導入されている。CH<sub>4</sub>発酵法とは，嫌気性微生物によってバイオマスをエネルギー物質であるCH<sub>4</sub>に転換する技術である。しかし，CH<sub>4</sub>と同時に炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)も発生するため，CH<sub>4</sub>発酵ガスのCH<sub>4</sub>濃度は60～70%となり，都市ガスの発熱量(45 MJ/m<sup>3</sup>)と比べて約22 MJ/m<sup>3</sup>と低い。そのため，家庭用コンロなど市販されている燃焼器の燃料としてそのまま利用できず，発酵槽の加温や処理場内の冷暖房熱源などの利用に限られており，年間発生量約2億8000万m<sup>3</sup>のうち約47%は余剰ガスとして焼却処理されている（エネルギーとして約29億MJ/年(CH<sub>4</sub>発酵ガス発熱量22 MJ/m<sup>3</sup>)<sup>2)</sup>。これまでに余剰ガスを熱や発電に利用する事例もあるが，初期投資が大きいこと，発生量などの予測が難しく需要とのバランスを考慮した設計が困難であるなど余剰ガスを利用するには様々な問題がある。これらの問題点を解決した新たなCH<sub>4</sub>発酵ガスの利用技術の開発が望まれており，一方法としてCH<sub>4</sub>発酵ガスからCO<sub>2</sub>を分離し都

市ガス相当のガスを得る脱CO<sub>2</sub>技術が注目されている。

そこで，本稿では，CH<sub>4</sub>発酵ガス中に含まれるCO<sub>2</sub>を常圧下で水により分離し，CH<sub>4</sub>濃度95%以上のガスを得る処理量4000 m<sup>3</sup>/dayの脱CO<sub>2</sub>システムの開発を目的とし，一連の検討を行った結果について報告する。

## 2. CH<sub>4</sub>発酵ガスの脱CO<sub>2</sub>技術

従来の脱CO<sub>2</sub>技術には，高圧吸収法，PSA(Pressure Swing Adsorption)法，膜分離法がある<sup>3)</sup>。従来技術の比較を表1に示す。この中で，高圧吸収法は，他の技術に比べてCH<sub>4</sub>収率が高く，95%以上のCH<sub>4</sub>濃度のガスを得ることができる。この方法は，CO<sub>2</sub>がCH<sub>4</sub>に比べて水に溶けやすい性質を利用しCO<sub>2</sub>を分離する方法である。しかし，高圧下での操作であるため，

表1 従来技術の比較

方式	高圧吸収法	PSA法	膜分離法
分離媒体	高圧水	活性炭	高分子膜
分離原理	水への溶解度の差を利用。	吸着剤への吸着率の差を利用。	分離膜に対する透過速度の差を利用。
CH <sub>4</sub> 濃度	97%以上	98%以上	98%以上
CH <sub>4</sub> 収率	約98%	80～85%	55～65%

\* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

下記のような問題点を有している。

- 1) 吸収塔は压力容器であるため、建設費および維持管理費が大きい。
- 2) ガス・水共に昇圧するため、運転費が大きい。
- 3) ガス・水共にジュール熱によって温度上昇するため、冷凍能力が高い冷凍機が必要。

そこで、本研究では、高压吸収法が有する問題点を解決するために常圧下で CO<sub>2</sub> を分離する常圧吸収法を採用した。

### 3. 試験装置および実験方法

本システムは、吸収塔と放散塔から構成され、吸収塔では向流式充填塔を用いて常圧下で CO<sub>2</sub> を水に吸収させ、放散塔では空気と接触させることによって水から CO<sub>2</sub> を放散する。この一連の操作を繰り返すことによって脱 CO<sub>2</sub> を行う常圧吸収法である。したがって、本システムは、高压吸収法と比較して

- 1) 常圧操作であるため、直接吸収塔に CH<sub>4</sub> 発酵ガスを引き込め、途中にバッファタンクが不要。
  - 2) 耐圧容器が不要なため、建設費が安価。
  - 3) 常圧操作であるため、システムの制御が容易。
- など多くの優れた特徴を有している。試験装置の規模は、計画した処理量の 1/100 である約 40 m<sup>3</sup>/day とし、これまでに株式会社モリプラントと共同で作製した計算プログラムを用いて、必要水量、吸収塔や放散塔の塔径を計算した。なお、計算プログラムは、ヘンリーの法則や物質収支を基に式 (1) ~ (5) で構成されており<sup>4-6)</sup> 脱 CO<sub>2</sub> システムの運転条件や規模が算出される。

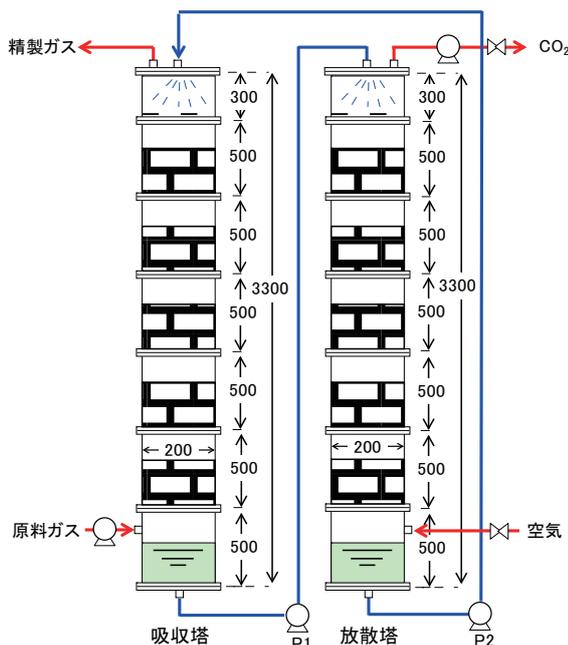


図1 脱炭酸ガスシステム

$$y = mx \quad (1)$$

$$G_M \left( \frac{y_B}{1-y_B} - \frac{y_T}{1-y_T} \right) = L_M \left( \frac{x_B}{1-x_B} - \frac{x_T}{1-x_T} \right) \quad (2)$$

$$\ln \left[ \frac{G_F^2 F_P}{\rho_L \rho_G g} \right] = -4 \left( \frac{L}{G} \right)^4 \left( \frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{\frac{1}{8}} \quad (3)$$

$$Z = H_{OL} N_{OL} \quad (4)$$

$$H_{OL} = H_L + \left( \frac{L_M}{m G_M} \right) H_G \quad (5)$$

$F_P$ :	充填物因子 [m <sup>-1</sup> ]
$G$ :	CH <sub>4</sub> の空塔質量速度 [kg/m <sup>2</sup> ·h]
$G_F$ :	塔のフラッディング速度 [kg/m <sup>2</sup> ·h]
$G_M$ :	CH <sub>4</sub> の空塔モル速度 [kmol/m <sup>2</sup> ·h]
$g$ :	重力加速度 [m/hr <sup>2</sup> ]
$H_G$ :	ガス相移動単位高さ [m]
$H_L$ :	水相移動単位高さ [m]
$H_{OL}$ :	水相の総括移動単位高さ [m]
$L$ :	水の空塔質量速度 [kg/m <sup>2</sup> ·h]
$L_M$ :	水の空塔モル速度 [kmol/m <sup>2</sup> ·h]
$m$ :	Henry 定数 [-]
$N_{OL}$ :	水相の総括移動単位数 [-]
$x$ :	水相の CO <sub>2</sub> モル分率 [-]
$y$ :	原料ガス相の CO <sub>2</sub> モル分率 [-]
$Z$ :	塔高さ [m]
$\rho_G$ :	原料ガスの密度 [kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_L$ :	水の密度 [kg/m <sup>3</sup> ]
添字 B:	塔底
添字 T:	塔頂



図2 実験装置の外観

表2 充填物の特性

充填物	カスケードミニリング NO.0
内径 (mm)	17
外径 (mm)	15
長さ (mm)	6
比表面積 (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	338
充填密度 (kg/m <sup>3</sup> )	320
空隙率 (%)	96.0
充填物因子 (1/m)	180

試験装置は、図1および図2に示すとおり、塔の内径が200 mm、高さが3300 mmであり、CO<sub>2</sub>の吸収効率を高めるためにガスと液の接触面積を大きくする目的で、塔内に充填物を充填した。充填層高さは2000 mmとなるように設定した。充填物の特性を表2に示す。吸収液である水は、水道水を用い、ポンプ(P1, P2)により一定流量循環させた。原料ガスは、CO<sub>2</sub>に空気あるいはCH<sub>4</sub>を混合し、吸収塔下部より供給した。

ガス組成は、赤外線式ガス測定装置(島津製, CGT-7000)により測定し、水温はK型熱電対を用いて測定した。

#### 4. 実験結果および考察

##### 4.1 液ガス比(L/G)の選定

吸収塔の最適なL/Gを決定するために、吸収塔へCO<sub>2</sub>と空気を1:2で混合したガスを30 L/min(16 L/m<sup>2</sup>·s)で供給し、所定のL/Gとなるように水量を変化させて吸収塔単独でのCO<sub>2</sub>吸収試験を行った。各条件での操作線を図3、L/Gに対するH<sub>OL</sub>の変化を図4に示す。ここで、H<sub>OL</sub>は移動単位高さであり、(6)式で示されるN<sub>OL</sub>が1に等しい時の塔高さに相当する値である。N<sub>OL</sub>は移動単位数であり、吸収の困難さの程度を表す値である。H<sub>OL</sub>は、得られた試験結果より式(1)、(4)、(6)式を用いて算出した。

$$N_{OL} = \frac{(x_T - x_B)}{(x^* - x)} \quad (6)$$

ここで $\overline{(x^* - x)}$ は $(x_B^* - x_B)$ と $(x_T^* - x_T)$ の平均値である。

図3より、いずれのL/Gでもガス入口からガス出口まで操作線が $x^* > x$ であったことから、塔頂から塔底まで継続してCO<sub>2</sub>の吸収が生じていることがわかった。また、図4よりL/Gが増加するとH<sub>OL</sub>が増加し、L/Gが1.0以下でH<sub>OL</sub>が小さく横ばいとなることが確認できた。この結果より、吸収塔の液ガス比が0.5~1.0の時の最適であることがわかった。

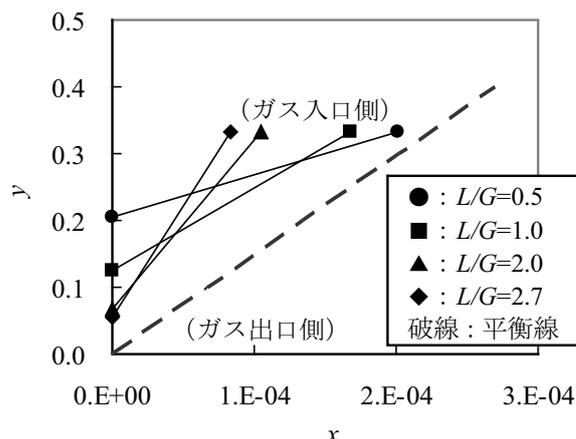


図3 操作線と平衡線

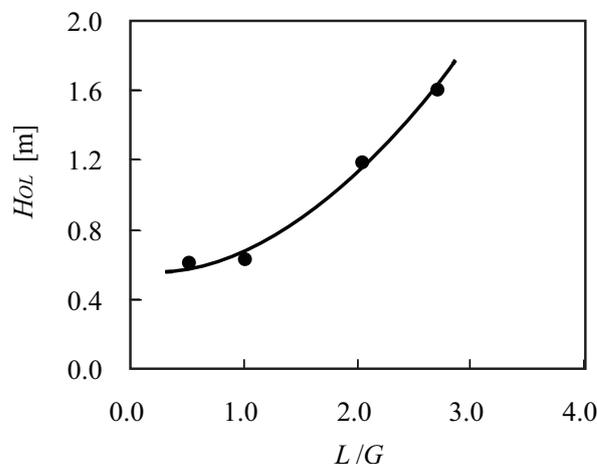


図4 L/GとH<sub>OL</sub>の関係

##### 4.2 放散塔への空気投入量の検討

放散塔において効率的に水中のCO<sub>2</sub>を脱気するために空気投入量に対するCO<sub>2</sub>脱気量の変化を検討した。吸収塔へCO<sub>2</sub>と空気を1:2で混合したガスを30 L/min(16 L/m<sup>2</sup>·s)で供給し、L/Gが1.0となるように吸収塔に水を供給しCO<sub>2</sub>吸収試験を行った。次に、吸収塔から排出された水は放散塔に投入し、所定のL/Gになるように空気投入量を調整しCO<sub>2</sub>を放散させ、再度吸収塔に供給し循環させた。CO<sub>2</sub>脱気効果は、吸収塔から排出される精製ガス中のCO<sub>2</sub>濃度を分析することによって評価した。投入空気量と精製ガス中のCO<sub>2</sub>濃度の関係を図5に示す。空気投入量が増加すると、精製ガス中のCO<sub>2</sub>濃度が低下し、160 L/minの時7.9%まで低下した。ここで、吸収塔単独で水道水を用いて今回と同様の条件で吸収試験を行った結果、5.3%となった。このことから、放散塔で再生された水は、ほぼCO<sub>2</sub>が放散され試験開始時の状態まで再生できていることがわかった。従って、空気との接触によ

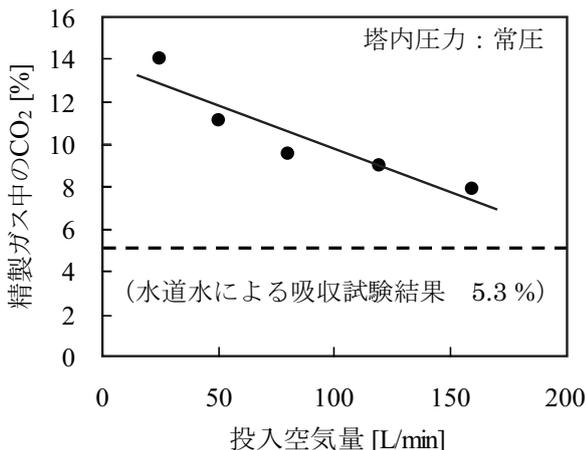


図5 投入空気量と精製ガス中の CO<sub>2</sub> 濃度の関係

て CO<sub>2</sub> 放散を行う放散法は有効であることが確認できた。

### 4.3 水温の影響

水温の変化による CO<sub>2</sub> 吸収への影響を把握するために、所定の温度になるように調整した水を用いて CO<sub>2</sub> 吸収試験を行った。吸収塔へ CO<sub>2</sub> と空気を 1:2 で混合したガスを 30 L/min(16 L/m<sup>2</sup>·s) で供給し、L/G を 1.0 となるように水を投入した。吸収塔へ供給する水は、吸収塔から排出された水を放散塔において L/G が 5.0 の条件で CO<sub>2</sub> を放散したものをを用いた。水温と精製ガス中の CO<sub>2</sub> 濃度の関係を図 6 に示す。水温が上昇すると、精製ガス中の CO<sub>2</sub> 濃度が直線的に増加することがわかった。このことから、安定したガス精製を行うためには水温管理を行う必要があることがわかった。

### 4.4 システムの安定性の確認 (連続運転)

脱 CO<sub>2</sub> システムの安定性を確認するために、CO<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> の混合ガスを用いて CO<sub>2</sub> 吸収試験を行った。吸収塔へ CO<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> を 1:2 で混合したガスを 30 L/min(16 L/m<sup>2</sup>·s) で供給し、L/G を 1.0 となるように水を供給した。吸収塔から排出された水は放散塔に投入し、L/G が 0.19 となるように空気を供給した。放散塔から排出された水は再度吸収塔へ供給し循環使用した。原料ガスおよび精製ガスの CO<sub>2</sub> 濃度、精製ガスの CO<sub>2</sub> 濃度を水温 15 °C の時に補正した値、水温、pH の経時変化を図 7 に示す。

精製ガスの CO<sub>2</sub> 濃度は、試験開始から終了まで大きな変化は見られず、安定したガス精製が行われた。しかし、水温の上昇とともに徐々に CO<sub>2</sub> 濃度の増加が確認された。これは、送水ポンプのジュール熱や摩擦熱による使用機械からの入熱や放散塔への空気投入による外気からの入熱のため、水温が上昇し CO<sub>2</sub> の

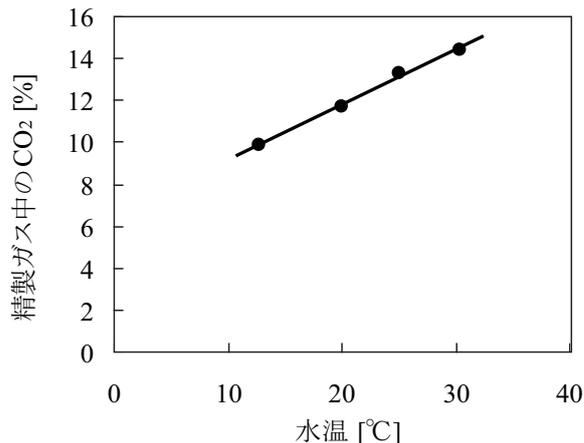


図6 水温と精製ガス中の CO<sub>2</sub> 濃度の関係

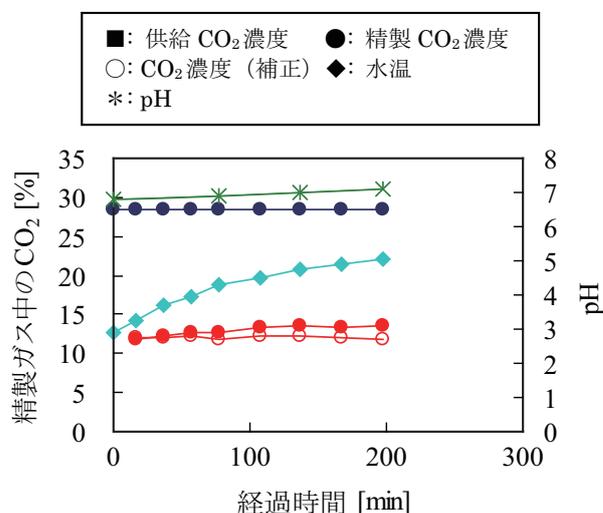


図7 CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> 系における吸収試験

溶解度が低下したことが原因であると考えられる。したがって、安定した脱 CO<sub>2</sub> を行うためには水の冷却機を設置する必要がある。

また、pH は試験開始後から徐々に上昇しており、約 pH7 付近で推移している。pH の変化は、CO<sub>2</sub> が水中でイオン化したことが原因と考えられるが、CO<sub>2</sub> 吸収への影響はなく、金属腐食を起こす pH 領域ではないことから循環利用できることがわかった。しかし、今回の試験では、実際の CH<sub>4</sub> 発酵ガスに含まれている H<sub>2</sub>S など他ガスについて考慮していないため、実ガスでの吸収試験を行い、運転時に影響を与える因子および問題点を把握し問題解決の対策を確立しておくことが必要である。

## 5. 脱 CO<sub>2</sub> システムの基本設計

以上の試験結果から、計算プログラムを用いて、処

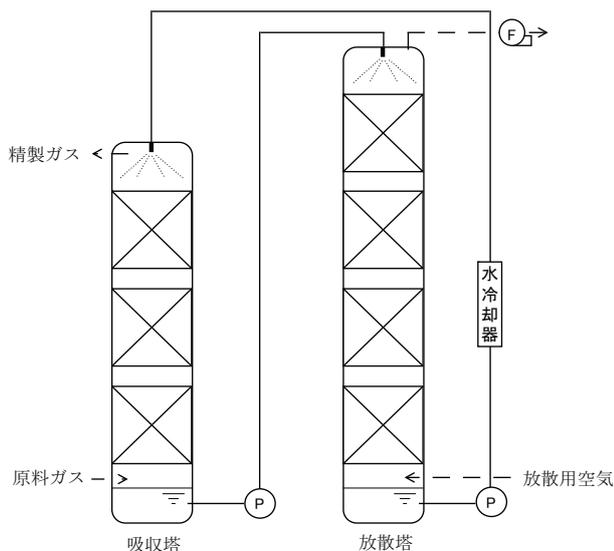


図8 脱炭酸システムのフロー

表3 脱CO<sub>2</sub>システムの基本設計

・原料ガス	4,000 m <sup>3</sup> /day (CH <sub>4</sub> 60%、CO <sub>2</sub> 40%)
・精製ガス	2,526 m <sup>3</sup> /day (CH <sub>4</sub> 95%、CO <sub>2</sub> 5%)
・水(吸収液)	2.8 m <sup>3</sup> /min (液ガス比 1.0) 20℃、11 kWh×2 台
・吸収塔	内径 1,500 mm×高さ 7,200 mm (充填層高さ) 3,200 mm
・放散塔	内径 1,500 mm×高さ 9,100 mm (充填層高さ) 5,100 mm
・放散用空気	14 m <sup>3</sup> /min (液ガス比 5.0) 30℃、0.75 kWh×1 台
・水冷却器	20 kWh (COP=3.0)

理量 4000 m<sup>3</sup>/day の脱 CO<sub>2</sub> システムの基本設計を行った。脱 CO<sub>2</sub> システムのフローを図 8 に、脱 CO<sub>2</sub> システムの基本設計を表 3 に示す。CH<sub>4</sub> 濃度 95% のガスを得るためには、吸収塔および放散塔の充填層高さをそれぞれ 3200 mm と 5000 mm とする必要があることがわかった。常圧吸収法であるため、高圧吸収法に比べて大量の水が必要となり、送水ポンプの消費電力が大きくなった。また、水温管理のためにターボ圧縮式ヒートポンプにより冷却した場合、COP(=冷却能力/消費電力)=3.0 として 20 kWh の消費電力が必要となる。これより、電気を 20 円/kWh、水を 0 円/m<sup>3</sup>(地下水利用のため)、CH<sub>4</sub> 販売価格を 50 円/m<sup>3</sup>、ポンベ充填費を 10 円/m<sup>3</sup> と仮定して運転費用の概算値を求めた。その結果、電気代が 20,520 円/day、精製ガスの販売額が 126,300 円/day、ポンベ充填代が 25,260 円/day で、差引利益が 80,520 円/day となり、本システムは経済性があることがわかった。

## 6. おわりに

本稿では、CH<sub>4</sub> 発酵ガス中に含まれる CO<sub>2</sub> を常圧下で水により分離し、その吸収液を空気と接触させることにより再生し再度吸収塔へ循環させる脱 CO<sub>2</sub> システムの開発を行った。これより、本方式によって CH<sub>4</sub>

発酵ガスの CH<sub>4</sub> 濃度を 95% 以上まで高めることが可能であること、CH<sub>4</sub> 発酵ガスの高カロリー化を達成できること、が確認できた。一方、機械類や外気からの入熱により水温上昇が確認されたことから、安定したガス精製を行うためには脱 CO<sub>2</sub> システムに冷却器を設置し、水温管理を行う必要がある。

## 謝 辞

本研究は、平成 20～21 年度 JST 地域ニーズ即応型委託事業「メタン発酵ガスの脱炭酸ガスシステムの開発」により、株式会社モリプラントとの共同研究で得られた成果であり、記して謝意を表する。

## 参考文献

- 1) 環境省：産業廃棄物排出・処理状況調査 (2011)
- 2) 吉川邦夫ら監修：バイオマス発電の最新技術、CMC 出版 (2006)
- 3) 環境省：メタンガス化(生ごみメタン)施設整備マニュアル (2008)
- 4) 社団法人化学工学協会：化学工学便覧改訂四版 (1978)
- 5) 疋田晴夫：改訂新版化学工学通論 I, 朝倉書店
- 6) 恩田格三郎：増補ガス吸収(科学装置設計・操作シリーズ 2), 化学工業社