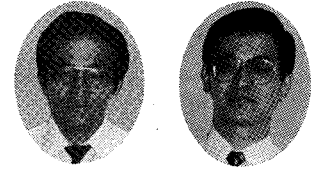


消化ガスの水洗浄設備

Hydro Scrubber for Digested Gas



(環)技術部 計画第一課
石井 良 男
Yoshio Ishii
長谷川 進
Susumu Hasegawa

Digestion gas is generated from the sludge digester of sewage plant. High concentration of H₂S in the digested gas has been the cause of hazards such as metal corrosion and air pollution when burned. H₂S removal systems using chemicals have been mostly adopted to solve the problems.

However, these systems present another problems in handling chemicals and equipment maintenance, and increased operating cost as H₂S increases. In addition, the existing plants have been overcapacitated with the increase of sewage volume in the urban area.

Shinko Pantec has settled the problem by scrubbing the digested gas using sewage secondary treatment water. This is to report the outline and operating data of commercial plants now successfully operating.

まえがき

下水処理場の汚泥消化槽からは、汚泥の消化が順調に進行すると投入汚泥量の7~10倍程の消化ガスが発生する。

第1表¹⁾に発生ガスの一般的な成分と濃度構成を示す。硫化水素(H₂S)は、最大2000ppmと希薄な濃度構成であるが、下水処理場の各処理系統から発生するH₂S濃度と比較すると相当な高濃度である。余剰分の消化ガスを燃焼設備で焼却すると、H₂SはSO_x化し大気汚染を引き起すばかりか、貯留ガスタンクや配管部材を腐蝕する危険性もあり、H₂Sの低濃度化が望まれ、薬液洗浄方式や脱硫剤方式による脱硫システムが広く採用されてきた。しかし、この方式は、薬品の取扱い、維持管理面の煩雑さ、および運転費などに問題を残している。

一方、都市部では人口集中化や生活体系の向上により、汚泥量は増加の一途をたどり、消化ガス発生量も投入汚泥量に比例して増加し、既設ガスタンクの貯留能力や燃焼設備の焼却能力は限界に達し、設備の増設、あるいはガス量の減容化の必要性が高まりつつある。当社では、下水二次処理水を利用して、消化ガスを洗浄することによって、これらの問題を解決できるプロセスを開発し、実用設備として納入し、現在まで良好な性能を確保している。この水洗浄設備の概要と運転結果の一部を報告する。

1. ガス吸収

1.1 消化ガス成分の水に対する溶解度

消化ガス成分は、比較的難溶解性ガスとして取扱われ、ヘンリーの法則が一般に成立するものとして、次式で表わされる。

$$P = H \cdot x$$

第1表 消化ガス構成成分

Table 1 Component of digested gas (v/v %)					
CH ₄	CO ₂	N ₂	O ₂	H ₂	H ₂ S
60~65%	33~35%	~6%	~2%	~2%	0.01~0.2%

ここに、

P : 液と平衡にある気相中の溶質ガス分圧 [atm]

H : ヘンリー定数

x : 液相中の溶質ガスのモル分率

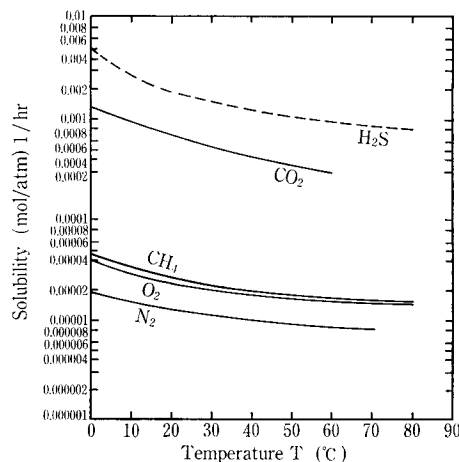
Hの値は、難溶解性のガスほど大きくなる。消化ガス成分の水への溶解度と温度との関係を第1図²⁾に示す。第1図より、O₂、N₂、CH₄は特に難溶解性成分であり、一方、CO₂、H₂Sは、O₂、N₂、CH₄成分の100倍以上の溶解性があることがわかる。

2. 水洗浄実験

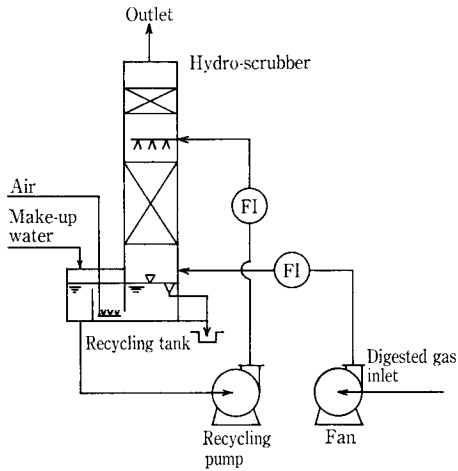
消化ガス中のCO₂、H₂Sは、比較的溶解性が高いことに着目し、実用設備化するためにパイロット機による実験を試みた。第2図に概略フローを示す。

2.1 パイロット機の概略仕様

- 1) 洗浄塔 寸法 : φ350 mm × 5 100 mmH
材質 : FRP製



第1図 気体の水に対する溶解度 (5 atm 以下)
Fig. 1 Solubility of gas in water (Less than 5 atm)



第2図 パイロット機フローシート
Fig. 2 Flow of test pilot

充填材：スーパーバック 9 P
： 3 000 mmH

貯留槽：有効容量500 ℓ

2) 循環ポンプ 形式：片吸込渦巻ポンプ
仕 様：250 ℓ/min × 15 mH × 2.2 kw

3) 脱臭ファン 形式：ターボファン
仕 様：15 m³/min × 150 mmAq × 1.5 kw

2. 2 水洗浄方式の概略機能

消化ガスを洗浄塔の下部から送り、塔内に充填した充填材部分で、上方よりスプレー散水された洗浄水と向流接触し、ガス中の CO₂、H₂S などを液相へ溶解させ、消化ガス量の減容化、H₂S 濃度の低減化を計る。洗浄水は、ガス成分を吸収した後、塔下部の貯留部に滞留し、空気によるバブリングで低下した pH を回復し、再び洗浄水として循環利用する。また、洗浄水の水質高濃度化を防止するため補給水を補給し、一部をオーバーフローさせる。

2. 3 実験結果

1) 消化ガス成分濃度

H₂S 濃度は、50~230 ppmの範囲で変動し、平均濃度は 150 ppm と低濃度であった。一方、CO₂ 濃度は、31~34 %の範囲で安定し、平均濃度は 33 %であった。

2) 除去効果の判断

消化ガス量の減容化率 (η)、あるいは、各成分の除去率 (R) は次式にて算出した。

$$R = \left(\frac{Q_1 Y_1 - Q_2 Y_2}{Q_1 Y_1} \right) \times 100 \quad (\%)$$

CO₂、H₂S 以外の成分は、溶解度が小さく、簡略化のために溶解しないものとして取扱いと次式が得られる。

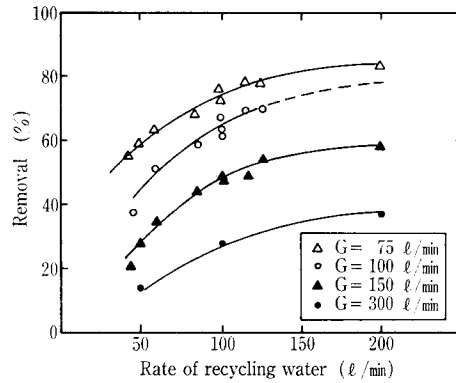
$$Q_1 M_1 = Q_2 M_2$$

$$M_1 = 1 - Y_1$$

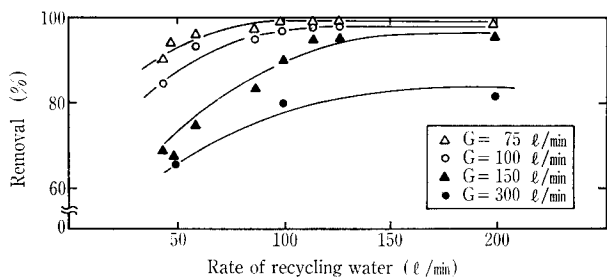
$$M_2 = 1 - Y_2$$

$$\eta = \left(1 - \frac{Q_2}{Q_1} \right) \times 100 = \frac{(Y_1 - Y_2)}{(1 - Y_2)} \times 100 \quad (\%)$$

$$R = \left(1 - \frac{Q_2 Y_2}{Q_1 Y_1} \right) = \left[\frac{(Y_1 - Y_2)}{Y_1} \times \frac{1}{(1 - Y_2)} \right] \times 100$$



第3図 CO₂ 除去効果
Fig. 3 Dependency of CO₂ removal against recycling water rate at different gas flow rates



第4図 H₂S 除去効果
Fig. 4 Dependency of H₂S removal against recycling water rate at different gas flow rates

ここに、R：CO₂ 除去率あるいは、H₂S 除去率 (%)

η ：ガス量減容化率 (%)

Q₁：消化ガス流入量

Q₂：〃 流出量

Y₁：〃 流入時 CO₂ 濃度あるいは、H₂S 濃度

Y₂：〃 流出時 〃

M₁：〃 流入時 CH₄ 濃度

M₂：〃 流出時 〃

ガスタンクの貯留能力を 25 % 以上増すためには、減容化率を 20 % 以上にするのである。流入時 CO₂ 濃度を 33 % とすると、流出時の CO₂ の濃度は 16.2 % と計算され、この時の CO₂ 除去率は 60.6 % となる。ガス減容化率 20 % 以上を得るための目標 CO₂ 除去率は 60 % 以上となる。

3) CO₂ 除去効果

第3図に各条件での CO₂ 除去効果を示す。第3図より、CO₂ 除去率 60 % 以上を得るための条件を示す。

ガス流量(G)：100 ℓ/min

循環水量(L)：85 ℓ/min

4) H₂S 除去効果

第4図に各条件での H₂S 除去効果を示す。第4図より、H₂S 除去率 85 % 以上を得るための条件を示す。

ガス流量(G)：150 ℓ/min

循環水量(L)：80 ℓ/min 以上

第2表 概略仕様

Table 2 Specification of Hydro-scrubber

	DCP	DSP
Commencement of service	1987. 3 ~	1988. 3 ~
Location	Japan	Japan
Performance	Decrease of gas volume Decrease rate: more than 25% Decarbonate rate: more than 60%	Removal of H ₂ S in gas Removal rate; more than 87%
Design flow rate of Digested gas	300 Nm ³ /h	800 Nm ³ /h
Specification of equipment		
1) Scrubber size	2500 ^H × 6800 ^H	4000 ^H × 6800 ^H
material packing	Carbon steel+FRP lining superpack-9P: 3000 ^H	Carbon Steel+FRP lining superpack-9P: 3000 ^H
2) Recycling water pump	420m ³ /h × 20mAq × 37kw × 2 sets	560m ³ /h × 17mAq × 37kw × 2 sets
3) Flow meter for gas	Ultra-supersonic type	Orifice type

また CO₂ 除去率が 60% 以上となる条件では、H₂S 除去率は、95% 以上が得られた。

5) 曝気空気量、および補給水量の影響

消化ガスを水洗浄すると、循環水の pH は、CO₂、H₂S の吸収により 6.0 以下まで低下する。この循環水を連続使用すると物理的な吸収が困難となり、目標とする性能値が得られなくなり、CO₂ 除去率は 13% 以下まで低下したこともある。第5図に曝気空気量、および補給水量の影響についての結果を示す。空気曝気により循環水の pH は 6.5~6.8 まで回復し、ガス吸収機能が回復した。補給水量よりも曝気空気量の影響が大きいことがわかる。このことから以降の実験は、CO₂ 除去率 60% が得られる条件で行った。

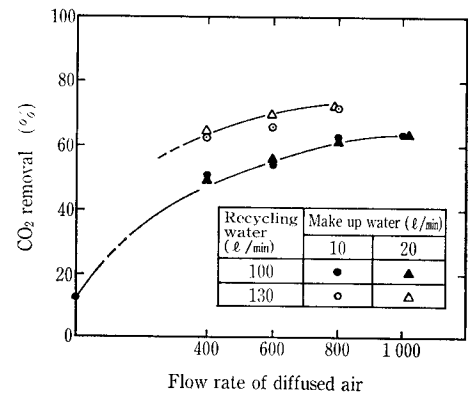
2.4 実用設備への対応

パイロット機実験結果から得られた結果にスケールアップ要因を加味した実用設備設計因子を次に示す。

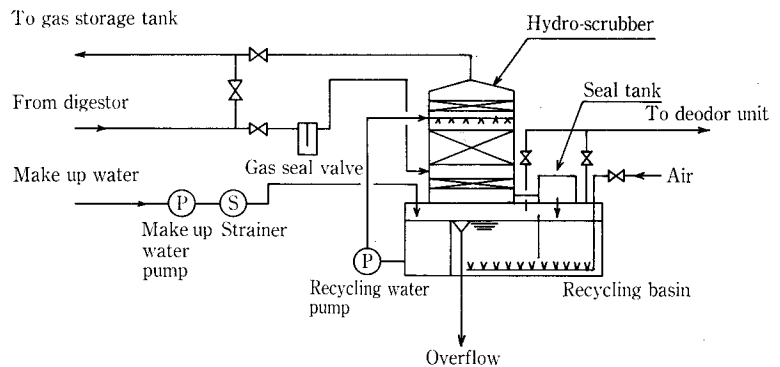
- 1) ガス量減容化設備; CO₂ 除去率 60% 以上とする。
 - (1) ガス流量 G: 100 l/min → LV = 0.02 m/s 以下
 - (2) 循環水量 L: 85 l/min → L/G = 1.3 l/l 以上
 - (3) 補給水量 L_i: 10 l/min → L_i/G = 0.1 l/l 以上
 - (4) 空気量 G_A: 400 l/min → G_A/G = 4.0 l/l 以上
- 2) 硫化水素低減設備; H₂S 除去率 85% 以上とする。
 - (1) ガス流量 G: 125 l/min → LV = 0.025 m/s 以下
 - (2) 循環水量 L: 80 l/min → L/G = 0.7 l/l 以上
 - (3) 補給水量 L_i: 10 l/min → L_i/G = 0.1 l/l 以上
 - (4) 空気量 G_A: 400 l/min → G_A/G = 4.0 l/l 以上

3. 水洗浄設備

パイロット機による実験結果から得られた諸因子にて、水洗浄設備を計画し、1987年に 300 Nm³/h の設備を、また1988年には 800 Nm³/h の設備の運転を開始し、今日に至っている。2基の設備は、ガス量減容化を目的とした設備と硫化水素除去を目的とした設備で、次のように機能が異なる。



第5図 曝気空気量および補給水量の影響
Fig. 5 Dependency of CO₂ removal against air rate at different recycling water rates



第6図 脱炭酸、脱硫システムのフローシート
Fig. 6 Schemafic diagram of DCP and DSP

1) CO₂ 除去によるガス量減容化プロセス (DCP)

ガス量を減容化し、ガスタンク貯留能力を 25% 以上アップさせることを目的とするプロセスで、付随的に H₂S が 95% 以上除去される。さらに、CH₄ 量の吸収量が微量なことから濃度は 75% 以上を示し、単位容積当りの消化ガス発熱量は、7500 kcal 以上となり、通常時の 20% 以上の発熱量となる。

2) 硫化水素低減化プロセス (DSP)

脱硫率 85% 以上を目標とするプロセスで、DCP よりも少ない循環水量で達成可能である。付随的に CO₂ が多少除去され、ガス量も減容化できる。

3.1 納入設備の概略仕様と概要

第6図に水洗浄設備の概略フローシートを、第2表に概略仕様を示す。また、DCP設備を写真1に、DSP設備を写真2に示す。次に、気相-液相系統別に説明する。

1) 消化ガス系統

消化ガスは、既設消化ガスラインより分岐し、水洗浄塔下部より塔内に通気し、塔上部の散水部からの散水によって、充填材部で洗浄水と効率よく向流接触し液中へ吸収された後、塔上方より流出し、再び消化ガスラインへ戻る。塔内の充填材は、気-液の接触効率を高めるため、ポリプロピレン製の波形充填材(スーパーパック9P)を充填し、散水管上方には、水ミストを分離するためにエリミネータ部を設けている。

第7図 DCP設備運転結果
Fig. 7 Operating results of DCP

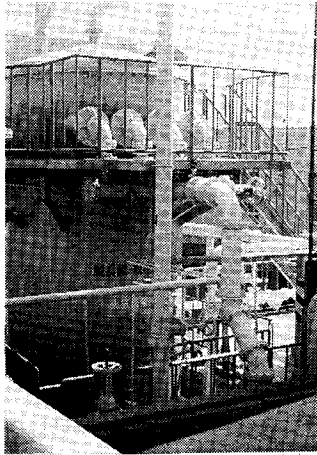
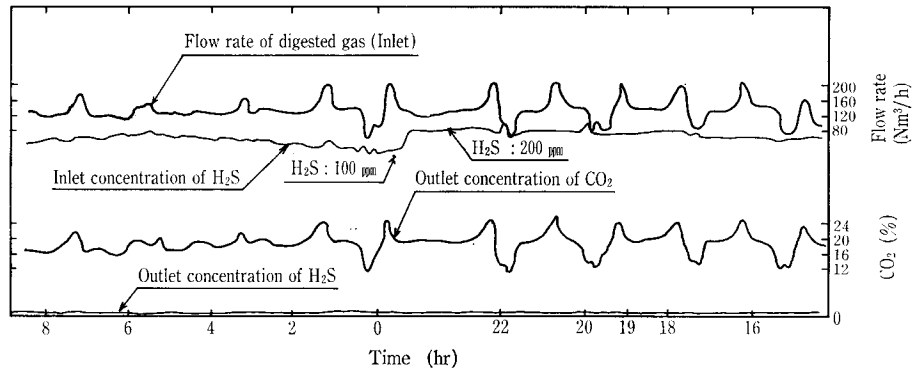


写真1
ガス減容化設備
Photo. 1
Equipment for decrease of gas volume (DCP), 300 Nm³/h

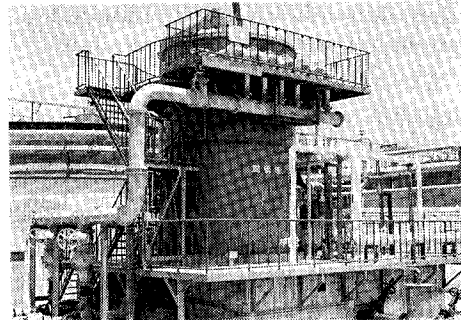


写真2
脱硫設備
Photo. 2
Equipment for H₂S removal (DSP), 800 Nm³/h

2) 循環水系統

ガスの洗浄水として、二次処理水をストレーナ処理した後、循環水槽に貯留し、循環ポンプでスプレーノズルを介して洗浄塔内に散水する。塔内でガス成分を吸収した水は、水封槽を経由して循環水槽に戻る。循環水槽では、水を再生使用するために空気曝気を行い、吸収したCO₂やH₂Sの一部をストリッピングさせると共に、補給水を補給して水質を維持する。一方、循環水槽からは、補給水量がオーバーフローして、放流水路へ排出され、ストリッピングした排ガスは、後続の脱臭設備で脱臭した後、大気へ放散する。

3. 2 DCP設備, DSP設備の運転結果

3. 2. 1 DCP設備

DCP設備の運転結果の一例を第7図に示す。

1) 消化ガス発生量と成分濃度

消化ガスは、ほぼ2時間毎に発生量が増減し、安定していない。これは、汚泥の投入-引抜工程と一致し、投入時には最大280 Nm³/hまで増大し、逆に引抜時には、100 Nm³/hまで減少した。消化ガスの平均発生量は、220 Nm³/hであった。一方、CO₂濃度は、36~38%と安定な濃度範囲を示したが、H₂S濃度は、120~200 ppmの範囲で変動した。H₂Sの平均濃度は、160 ppmで、第1表に示した一般的な濃度と比較して低濃度であった。

2) ガス量減容化の性能確認

第3表にDCP設備のガス量減容化の性能確認結果を示す。

(1) CO₂除去効果

Run 1では、L/Gが1.13と設計値の1.3よりも小さいが、CO₂除去率は60.6%が得られ、設計値の60%をクリアすると共に、ガス量減容化率20%以上を達成し

た。一方、Run 2では、L/G、空気量が共に設計値よりも大きいため、循環水のpHの回復も順調で、CO₂除去率は70%以上を得た。しかし、循環水量をRun 1以下に低減すると、CO₂除去率60%以上を確保できなかった。なお、CO₂濃度は、赤外線式濃度計で連続測定した。連続測定の結果、水洗浄後の流出ガス中CO₂は、ガス発生量の変動に連動して変動する傾向を示し、LV、L/Gの影響が大であることを再確認した。

(2) H₂S除去効果

L/G=1.13の条件(Run 1)でさえも、98%以上の除去率が得られ、ガス発生量の変動にも影響されず、比較的安定な除去傾向を示した。しかし、循環水量を低減すると、ガス発生量に連動する濃度変動もみられ、L/G値が重要であることを確認した。なお、H₂S濃度は、写真3に示す当社製作のH₂S・NH₃連続測定器で測定した。

3. 2. 2 DSP設備

DSP設備の運転結果の一例を第8図に示す。

1) 消化ガス発生量と成分濃度

消化ガスは、DCP設備と同様な発生傾向を示し、700~380 Nm³/hの範囲で変動し、平均発生量は、600 Nm³/hを示し設計発生量より少し低い発生量となった。一方、CO₂濃度は、36~38%と安定な濃度範囲を示した。H₂S濃度は、300~600 ppmの範囲で変動し、平均濃度は、500 ppmとDCP設備の場合よりも高濃度化した。

2) H₂S除去の性能確認

脱硫性能確認結果は、第3表のRun 3, Run 4に示す。

(1) H₂S除去効果

Run 3とRun 4,共に保証除去率85%を満足した。Run 4のL/Gは、設計値の0.7よりも小さいにもかかわらず

第 3 表 性能運転結果
Table 3 Results of performance

Service		DCP								DSP								
Item	Run No.	1				2				3				4				
Test condition	Rate of inlet gas (Nm ³ /h)	230				190				570				600				
	Rate of recycling water (m ³ /h)	260 (L/G=1.13)				390 (L/G=2.05)				560 (L/G=0.98)				380 (L/G=0.63)				
	Make-up water (m ³ /h)	20				30				80				70				
	Air (m ³ /h)	800				1 200				2 000				2 000				
Result of performance	Gas	CO ₂ (%)	Inlet	Outlet	Removal (%)	Waste gas	Inlet	Outlet	Removal (%)	Waste gas	Inlet	Outlet	Removal (%)	Waste gas	Inlet	Outlet	Removal (%)	Waste gas
			34.2	17.0	60.6	2.94	35.3	13.7	70.9	2.93	38.5	19.8	60.5	2.4	38.5	22.5	53.6	1.9
	H ₂ S (ppm)	Inlet	Outlet	Removal (%)	Waste gas	Inlet	Outlet	Removal (%)	Waste gas	Inlet	Outlet	Removal (%)	Waste gas	Inlet	Outlet	Removal (%)	Waste gas	
		122	1.5	98.8	<0.001	159	1.8	98.9	<0.001	490	52.7	89.2	18.8	480	58.5	87.8	18.8	
	Water	pH	Inlet	Outlet	Make up water	Over flow	Inlet	Outlet	Make up water	Over flow	Inlet	Outlet	Make up water	Over flow	Inlet	Outlet	Make up water	Over flow
			6.5	5.8	7.0	6.6	7.0	5.9	6.9	6.9	6.8	5.9	7.4	6.7	6.9	5.8	7.3	6.9
		T-CO ₂ (mg/ℓ)	Inlet	Outlet	Make up water	Over flow	Inlet	Outlet	Make up water	Over flow	Inlet	Outlet	Make up water	Over flow	Inlet	Outlet	Make up water	Over flow
			—	—	—	—	—	—	—	—	260	777	195	276	223	843	204	228
		Free-CO ₂ (mg/ℓ)	Inlet	Outlet	Make up water	Over flow	Inlet	Outlet	Make up water	Over flow	Inlet	Outlet	Make up water	Over flow	Inlet	Outlet	Make up water	Over flow
			23.6	88.4	8.7	21.7	9.7	88.2	11.0	11.6	—	—	—	—	—	—	—	—
T-S (mg/ℓ)	Inlet	Outlet	Make up water	Over flow	Inlet	Outlet	Make up water	Over flow	Inlet	Outlet	Make up water	Over flow	Inlet	Outlet	Make up water	Over flow		
	—	—	—	—	—	—	—	—	34.2	36.7	32.2	34.3	32.2	33.5	31.4	32.4		
SO ₄ -S (mg/ℓ)	Inlet	Outlet	Make up water	Over flow	Inlet	Outlet	Make up water	Over flow	Inlet	Outlet	Make up water	Over flow	Inlet	Outlet	Make up water	Over flow		
	50.3	48.7	48.0	49	48.7	48.7	43.3	48.7	33.9	35.8	32.0	34.0	31.7	32.1	31.3	32.0		
Free-S (mg/ℓ)	Inlet	Outlet	Make up water	Over flow	Inlet	Outlet	Make up water	Over flow	Inlet	Outlet	Make up water	Over flow	Inlet	Outlet	Make up water	Over flow		
	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—		

ならず達成された。しかし、水洗浄後の H₂S 濃度は、ガス発生量の変動と同調し、DCP 設備にて循環水量を低減化した場合と同様な傾向を示した。

(2) CO₂ 除去効果

L/G が小さいため、CO₂ 除去率は 50 % 程度しか得られなかった。

3. 2. 3 循環水の挙動

循環水は、洗浄塔内で CO₂ や H₂S を吸収し、弱酸性化し pH 5.5~6.0 程度となる。塔流出水をこの状態のまま洗浄水として用いると、CO₂、H₂S の吸収効率が低下するだけでなく、無酸素状態のため嫌気化して、S 系物質 (H₂S、メチルメルカプタン他) の再放出が予想されることから適当な溶存酸素の確保が必要となる。このため、空気曝気を行い吸収した CO₂ を放出し pH を 6.5~7.0 に回復させ、かつ溶存酸素を保持して嫌気状態になることを防止した。しかし、過剰な空気曝気や高濃度 H₂S の吸収は、液中の H₂S の再放出が起りやすく後続設備に影響を与えることにもな

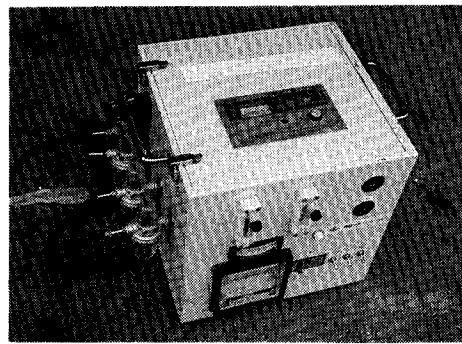
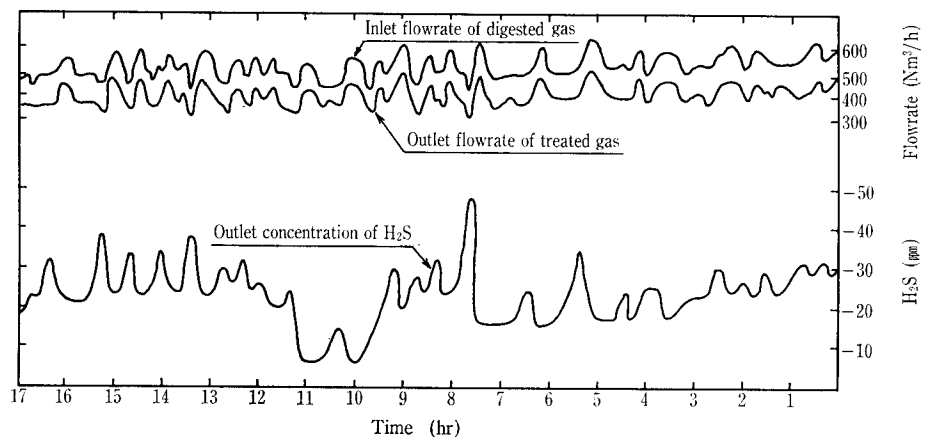
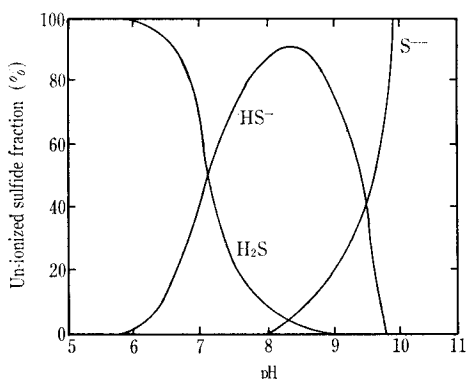


写真 3 H₂S 連続測定器
Photo. 3 H₂S analyzer

り、空気量の適切な制御が必要となった。このため、G_A/G=3.0 ℓ/ℓ 以下で運転している。また、補給水量を増すと同様な効果が得られるが、経済的メリットが薄れることから、空気曝気方式で対処した。



第 8 図 DSP 設備運転結果
Fig. 8 Operating results of DSP



第9図 H₂S 平衡における pH の影響
Fig. 9 Fraction of un-ionized sulfide of the total sulfide as a function of pH

3. 2. 4 ガス成分の物質収支

CO₂は溶解すると HCO₃⁻, CO₃²⁻ と解離し、気相-液相間での物質収支は バランスよく一致した。一方、H₂S は、第9図³⁾に示すように pH と密接に関係した可逆的な解離状態となる。洗浄塔流出水の pH が弱酸性であるため、H₂S は非解離状態で H₂S として大部分が溶解していることがわかる。しかし、free-S は 0.01 mg/l 以下(第3表)の値を示し、第9図の現象と異なる結果となった。一方、T-S, SO₄²⁻が増加していることから H₂S は酸化を受けているものと考えられる。H₂S が SO₄²⁻化する現象については、化学的な酸化現象とは考え難く、微生物などによる生物学的な酸化現象と推測している。H₂S の物質収支、および除去機構については、今後の大きな検討事項と考えている。

4. 経済性の評価

水洗浄設備の経済性を評価するため、脱硫設備として乾式脱硫剤方式との比較例を示す。第4表に試算条件を第5表に経済評価を示す。第5表において、基準ポイントを発生ガス量 300 Nm³/h, H₂S 濃度 500 ppm 条件下の水洗浄設備として、他条件下の設備費、運転費を比率で表示した。H₂S 濃度が低濃度時では、水洗浄方式のメリットはみられないが、高濃度化するにつれて、設備費の格差が縮まり、運転費は逆転し、設備の償却が可能となる。H₂S 濃度 1000 ppm 程度で設備費の償却は 7~8 年程度となり、1500 ppm では 2~3 年程度となる。これは、H₂S 濃度

第4表 脱硫方式の比較条件

Table 4 Comparison with H₂S removal systems

	Hydro-scrubber system	De-sulfurizer system
Equipment specification	Hydro-scrubber 1 Scrubber packing 1 set Recycling water pump 1 Make-up water pump 1 Recycling basin 1	De-sulfurizer tower 2 De-sulfurizer 1 set Platform 1 set
Operating cost	Electric power	De-sulfurizer

第5表 経済的評価

Table 5 Economical evaluation

Item	H ₂ S	Flow rate of inlet gas			
		300 Nm ³ /h		800 Nm ³ /h	
		D S P	De-sulfurizer	D S P	De-sulfurizer
Equipment cost	500 ppm	1.0	0.3	1.8	0.8
	2000 ppm	1.1	0.7	2.0	1.8
Operating cost	500 ppm	1.0	0.9	2.4	2.4
	2000 ppm	1.1	2.7	2.9	7.2

に比例して脱硫剤を消耗するためである。一方、処理ガス量増大による設備費への影響は、水洗浄設備の場合は小さく、逆に脱硫剤設備の場合は比例的な増大を示し、脱硫剤費の影響が大きいがわかる。また、経済的評価の他に、維持管理の面において、水洗浄設備は煩雑さが少なく、構成機器が少ないことから、担当部署からは、好評であるとの評価を得ている。

むすび

以上、水洗浄方式によるガス減容化設備と脱硫設備の概要、および運転結果などについて説明したが、今後 D C P 設備、D S P 設備の採用を検討される場合に参考になれば幸いである。終りに本設備の建設・運転に際し、多くの助言や協力を頂きました関係部署の各位に深く感謝の意を表します。

〔参考文献〕

- 1) 下水道施設設計指針と解説; 下水道協会編(1984)第2章第4編第4節 p. 462
- 2) King, C. J.: "Separation Processes" McGraw-Hill.
- 3) Sawyer, C. N, etc: McGraw-Hill, New York, NY, 1967