

シロキサン除去装置

矢野 聡* 山田 紀夫** 足立 貴義**

A Siloxane Removal Process

by Satoshi YANO, Norio YAMADA, & Takayoshi ADACHI

A siloxane removal process which efficiently and continuously removes siloxanes by a small-scale adsorbent column has been developed. A performance test carried out continuously for over 3000 hours proved its effectiveness. By this process there is no need to exchange the adsorbent and the column is maintenance-free. The process features the TSA (Thermal Swing Adsorption) technique which enables considerable space-saving. Thus, unfavorable effects by siloxanes on generators using biogas at wastewater treatment plants can be prevented.

Keywords: Sewage treatment plant, Digester, Digester biogas, Siloxanes, Silicon oil, Silicon dioxide, Vapor pressure, Hydrocarbon, Resin adsorbent, Thermal swing adsorption

1. はじめに

下水処理場の消化槽から発生する消化ガスには、シャンプーや化粧品中に含まれるシリコンオイルに起因する微量のシロキサンが含まれている。この消化ガス中に含まれるシロキサンの主な成分は、環状4重合体の $[(CH_3)_2SiO]_4$ (D4) と環状5重合体の $[(CH_3)_2SiO]_5$ (D5) である。シロキサン類は、主骨格がSi-O-で側鎖に炭化水素基を有するため可燃性であり、燃焼すると酸化けい素 (SiO_2) を発生する。この酸化けい素が発電機やボイラの排気管内に蓄積し、発電停止や燃焼トラブルの原因となることが報告されている¹⁾。

我々は、水分過飽和な消化ガス中のシロキサンを選択的に吸着し、かつ加熱により容易に脱離再生できる吸着剤を見出して、シロキサン除去方法を新規に確立した。本方法によれば、常温で消化ガス中のシロキサンを吸着

除去し、加熱ガスを通気することにより吸着したシロキサンを脱離させ再生することができる。このため、吸着剤の交換が不要になるとともに吸着塔を小型化でき、少ない電力で連続的にシロキサンを除去することが可能となった。

2. シロキサン除去用吸着剤

2-1 シロキサンの吸着量測定による吸着剤の検討

シロキサンの除去方法を確立するにあたり、シロキサンの吸着量が大きな吸着剤の検討を行った。消化ガス中に含まれるシロキサンは、D4とD5が多くいずれも高分子量・高沸点の化合物である。しかし、構造が環状で分子の周囲が飽和炭化水素のメチル基で覆われているため極性が低く分子間相互作用はほとんど期待できない。そこで、物理吸着による除去を想定して、比表面積の大きな活性炭、シリカゲル、ゼオライト等の吸着剤を検討した。これらの吸着剤は、ベースガス中に水分がほとんど含まれない条件では、大きな吸着能力を示し一定の除去効果があった。しかし、ベースガスに飽和状態に近い水分が存在すると吸着能力が大幅に減少する傾向が確認された。これは、吸着サイトに吸着能力の高い水分が吸着するため吸着能力が低く、かつ疎水性のシロキサン類が吸着できなくなったためと考えられる。

図1に乾燥窒素ガス中と加湿窒素ガス中における活性

* 環境事業カンパニー 環境システム事業部 上下水道技術室
地域資源循環技術グループ

** 同 同 環境システム技術室

** 大陽日酸株式会社 山梨研究所

大陽日酸技報, No.53, p.74 (2004)
第42回 下水道研究発表講演集, 平成17年度 (株)日本下水道協会

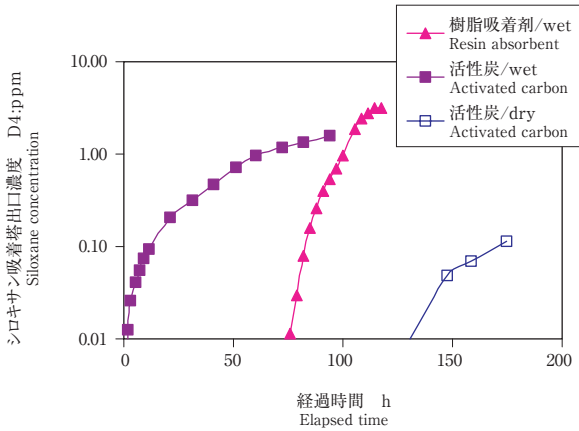


図1 シロキサン (D4) の吸着実験結果

Fig. 1 Adsorption experiment result of siloxanes (D4)

炭及び樹脂吸着剤のシロキサン吸着実験結果を示した。活性炭表面は疎水性であるが、吸着サイトに吸着した水分の相対圧があるレベルを超えると細孔に水分が凝集し吸着サイトが消失するので、シロキサンに対する吸着能力が減少したと考えられる。

そこで、細孔径が十分に大きく水分の凝集が起きにくく、素材が疎水性の炭化水素である樹脂吸着剤のシロキサン除去能力を測定した。加湿窒素ガス中のシロキサンの樹脂吸着剤の実験結果も同図に示した。樹脂吸着剤は、飽和に近い水分が存在してもシロキサンに対する吸着能力が低下せず、カラム出口からシロキサンが検出されるまでの破過吸着量も大きく、シロキサンの吸着剤として優れていることが確認できた。

2-2 吸着剤再生方法の検討

シロキサンは高沸点化合物であるが沸点以下の低温でも蒸気圧が高いので、適切な吸着剤を選択すれば比較的低い温度でシロキサンの脱離が可能となり、TSA (Thermal Swing Adsorption) 方式の効率的なシロキサン除去ができると推定した。そこで、吸着剤に吸着したシロキサンを脱離再生する方法を検討した。実験は、吸着実験に使用して一定の分圧のシロキサンを飽和状態まで吸着した吸着剤を用い、これに窒素ガスを通気して再生し、シロキサンの再吸着実験を行って評価した。

再吸着実験を行った結果を図2に示す。室温 (25℃) 再生吸着剤では50%程度、70℃で加熱再生した吸着剤は100%近い再生が可能であった。

比較実験として、同様の再生実験を活性炭で行った (図3)。活性炭は70℃再生では、再生後の吸着能力が減少した。70℃再生では、シロキサンと同時に吸着した

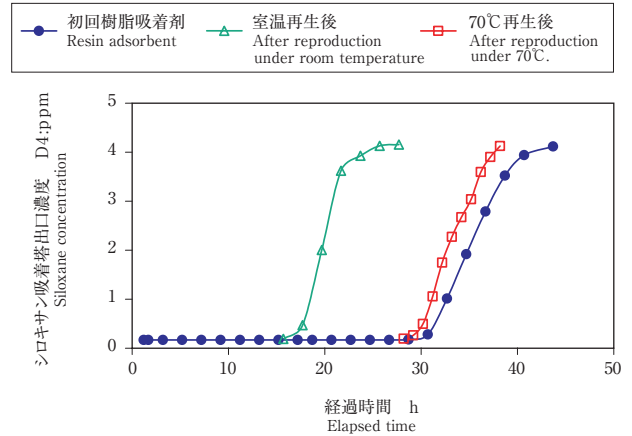


図2 樹脂吸着剤の再生実験結果

Fig. 2 Reproduction experiment result of resin adsorbent

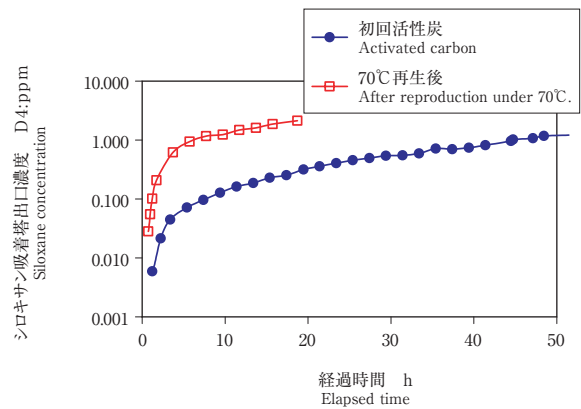


図3 活性炭の再生実験結果

Fig. 3 Reproduction experiment result of activated carbon

水分が十分に除去できず、シロキサンの吸着能力が回復しなかったためと考えられる。

2-3 多種シロキサンの共吸着の影響

消化ガス中には多種類のシロキサンが含まれているので、シロキサン除去方法の確立には、数種のシロキサンが共存している状態でのシロキサン吸脱着挙動を把握する必要がある。今回、消化ガス中に特に多く含まれているシロキサンのD4とD5が同時に存在するガスを用い、吸着妨害因子となる水分も共存する系で実験を行った。吸着剤には樹脂吸着剤を使用した。その結果、一旦吸着したD4がD5によって押し出される置換脱離が確認された。すなわち、樹脂吸着剤への吸着能力はD5 > D4であり、D4とD5の吸着サイトは同じであることがわかった。D4、D5以外のシロキサン成分についても同様の置換脱離が起こると考えられるので、樹脂吸着剤により多種の

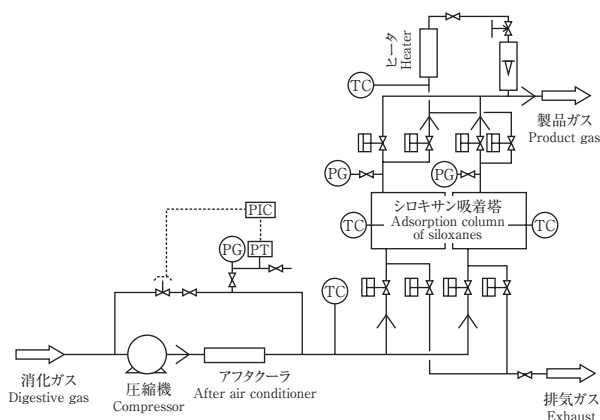


図4 設備全体フローシート
Fig. 4 Flow sheet



写真 シロキサン実証試験装置
Photo Siloxane removal unit

05-127 01/209

シロキサンを同時に除去するためには、消化ガスに含まれるシロキサンの各種濃度を測定して、その比率や量を考慮し吸着塔を設計する必要がある。

3. 消化ガスによる実証試験

実機規模のTSA式シロキサン除去装置を製作し、運転を行った。本装置は、消化ガス60 m³/h (NTP) 中の2~3 ppmのシロキサンを除去して、0.01 ppm以下にする設計で製作した。装置は二塔切替式で、一方の塔がシロキサンを吸着除去中に、他塔には加熱したガスを通気してシロキサンの脱離・再生を行うシステムである(図4, 表, 写真)。

2004年2月から運転を始め、二箇所の下水处理場でシロキサンの除去試験を行っている。運転結果を図5に示す。装置入口のシロキサン濃度が10 ppm以下であれば、シロキサンは十分に除去され、吸着除去・脱離再生のシステムが設計どおり作動していることが確認できた。また、消化ガス中のシロキサン濃度が上昇し、計画値を超える20 ppm以上のシロキサンが除去装置に流入してもシロキサンを1/10程度まで除去できた。その後、入口ガスのシロキサン濃度が10 ppm以下に減少すれば、装置出口中のシロキサン濃度は再び0.01 ppm以下になった。高濃度のシロキサンに対しては、吸着剤の充填量を増やすことにより対応ができると考えられる。

4. まとめ

樹脂吸着剤により、水分飽和状態の消化ガス中のシロキサンを効率的に除去できることを見出し、TSA方式のシロキサン除去装置を設計製作した。本装置により、

表 シロキサン除去装置仕様
Table Siioxane removal device specification

| 消化ガス流量 Flowing quantity of digestive gas | 吸着塔 Adsorption column | 吸着剤 Adsorbent | 切替サイクル Switch cycle | 再生ガス温度 Temperature of reproduced gas |
|---|---------------------------|--|------------------------|---|
| 60 m ³ /h (NTP) | 20 l × 2塔 20 liter × 2 | スチレン・ジビニルベンゼン共重合体 Styrene divinyl benzene copolymer | 12時間 12 hours | 100℃ |

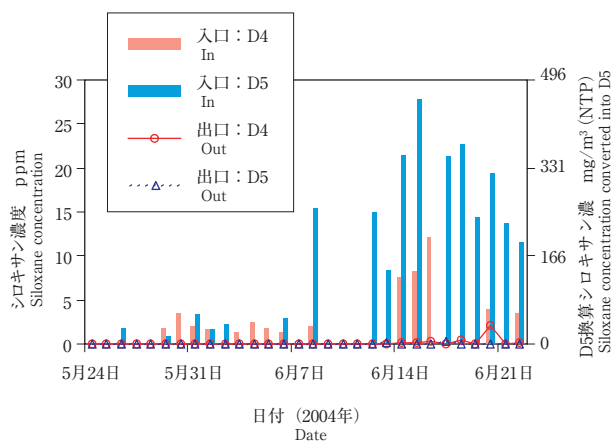


図5 シロキサン除去装置の運転結果
Fig. 5 Driving result of siloxane removal device

下水处理場から発生する消化ガス中の数ppmのシロキサンを3000時間以上にわたり効率的かつ連続的に除去できることを確認した。本方式によれば、吸着剤の交換

が不要で小型の吸着塔により効率的にシロキサンを連続除去できる。

なお、この実証試験はソリューション事業部 マイクロガスタービングループの協力を得て行った。

参考文献

- 1) 山田昭捷, 他, 下水道協会誌, 32 (389), 76 (1995).

