重量測定によるバイオガス定量装置の試作と性能評価

Development and Evaluation of Apparatus for the Determination of Biogas Based on Gravimetric Method

山本香奈子¹, 岩堀恵祐², 関川貴寛², 村上篤司¹

¹富士常葉大学環境防災学部 / 〒417-0801 富士市大淵325

²静岡県立大学環境科学研究所 / 〒422-8526 静岡市駿河区谷田52-1

KANAKO YAMAMOTO¹, IWAHORI KEISUKE², SEKIKAWA TAKAHIRO²,
and MURAKAMI ATSUSHI¹

¹College of Environment and Disaster Research, Fuji Tokoha University
/325, Obuchi, Fuji, 417-0801, Japan

²Institute for Environmental Sciences, University of Shizuoka
/52-1, Yada, Shizuoka, 422-8526, Japan

Abstract

A measuring apparatus for biogas using the gravimetric method was developed and evaluated. The apparatus in this study measured biogas by the catalytic combustion of methane and measurement of the volume of CO₂. The amount of methane was determined by measuring the amount of CO₂. Sample biogas mixture was prepared using carbon dioxide and methane in a fixed ratio. The relationship between accuracy of measurement and combustion temperature and premixing air ratio was investigated. Results show that the measurement of carbon dioxide was highly accurate under either experimental condition. However, the measurement of methane was influenced by combustion conditions. At a temperature of 320°C and a ratio of methane to air of 1.5–8.0 v/v%, measurement of methane was achieved with an accuracy of over 97% (within a coefficient of variation of 2.7%). Our results also showed that nearly 500ml biogas was necessary to maintain the accuracy of determination.

Improved hydrogen sulfide removal is necessary for this apparatus to be applied to measurement of biogas produced by anaerobic digestion, since hydrogen sulfide influences catalysis. However, the determination of biogas after the desulfurization processing is possible if the sample contains 14.3–81.7% methane.

Keywords: anaerobic digestion, quantitative analysis, measurement, methane, carbon dioxide

1. はじめに

化石燃料に替わるエネルギー源として注目されるバイオマスの賦存量は、炭素換算すると世界の年間エネルギー消費量の約100倍にのぼると試算されている¹⁾。含まれる炭素資源を燃料ガスに変換できるメタン醗酵法は技術的にほぼ確立しており、今後、開発途上国における利

用拡大が望まれるバイオマス資源化技術の一つである。嫌気醗酵におけるバイオガス組成の把握は、醗酵状態の把握並びに生成ガスのエネルギー活用に係わる重要な指標であり²⁾、既往研究の多くは、バイオガスの組成評価にGC-TCDや³⁻⁵⁾、赤外線式のガス濃度測定装置を使用している⁶⁾。さらに、バイオガスのモニタリングを目的に高分子樹脂の膜センサーを用いたメタンと二酸化炭素

を定量する装置の開発⁷⁾も報告されている。いずれの方法も高感度且つ迅速な手法であるが、機器の購入や分析システムの導入、分析技術者の養成などが伴う。より簡便で精度の高い評価法の開発は、モニタリング操作並びに分析作業の軽減につながり、未利用バイオマスの資源化研究の加速に役立つことが期待される。そこで筆者らは、植松⁸⁾が提案した重量分析を利用した好気性条件下における生分解性プラスチック評価法を応用し、嫌気分解ガスの評価に適した評価手法の開発を行った。試料には、バイオガスの一般的な組成を模した標準組成バイオガス (CH_4 60%、 CO_2 40%) を使用し、バイオガス成分であるメタン及び二酸化炭素を重量によって定量する装置を試作し、その性能を評価した。以下、本装置の測定精度に関して評価した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 実験装置とその測定原理

実験に供したバイオガス定量装置 (MODA-B Type: Microbial Oxidative Degradation Analyzes B-type) を Fig. 1 に示す。本装置の測定原理は下式(1)に示すように、

有機物中の炭素量を元素分析法で定量する方法と類似する。嫌気反応槽から生成するバイオガスの主成分はメタン及び二酸化炭素であり、反応槽の加温によって生成する多量の水蒸気を含む。本装置では、バイオガス中の水蒸気を除湿筒①で除去し、引き続き吸収筒①及び吸収筒②でバイオガス中の二酸化炭素を定量する。除湿筒①並びに吸収筒②には乾燥剤として使用される塩化カルシウムを、吸収筒②には水酸化ナトリウム製剤であるソーダライムをそれぞれ充填する。式(1)に示すように、バイオガス中の二酸化炭素は、吸収筒②に充填された水酸化ナトリウム (ソーダライム) と反応し、生成する水は吸収筒①または吸収筒②のいずれかに吸収・捕獲されることから、バイオガス中の二酸化炭素は吸収筒①② [二酸化炭素定量部] の重量変化量の合計として求まる。さらに、試料ガス中に残存するメタンは、後段の燃焼部で触媒燃焼し、式(2)に従って生成した二酸化炭素が前述と同様の原理により、図中の吸収筒③④ [メタン定量部] で定量される仕組みである。メタンの燃焼には、式(2)のように助燃ガスが必要であるため、バイオガスに一定量の空気を予め混合した。本装置は電子回路等を用いず単純な化学反応を原理としているため分析システムの導入が容易

Fig. 1 Apparatus for the determination of biogas based on gravimetric method (MODA-B Type: Microbial Oxidative Degradation Analyzes B-type)

である。また、各吸収筒は上下部の摺りガラス部分で連結されており、測定者は定量に際して、試料ガス吸収後の吸収筒①～④を秤量するのみであるため、分析技術者の養成を必要とせず、作業の大幅な軽減も期待できる。

2.2 定量装置の信頼性の評価

試作装置の信頼性を評価した。Fig. 1 に示した除湿筒並びに吸収筒②、④には、塩化カルシウム（細粒状、水分測定用 和光純薬製）を、吸収筒①及び③にはソーダライム（Sodalime 1号 関東化学製）を充填した。バイオガスには、メタンと二酸化炭素で構成された濃度既知の調整混合ガス（ CH_4 58.2% CO_2 41.8%、以下、標準組成バイオガスと称する）を使用した。一定量の標準組成バイオガスをガラスシリンジでテドラーバックに採取し、これに二酸化炭素吸収後の残存気体中のメタン割合（ $\text{CH}_4/\text{gaseous mixture}$: 空気混合比）が1.0～11.7 v/v% になるように空気を混合し、これを試料ガスとした。試料ガスは、ダイヤフラム型のポンプ（MP-3 柴田科学製）を用いて流量100 ml/minで定量装置に送り込んだ。さらに、最終的に装置内に留まる試料ガスは、空気2 lを用いて吸収筒へすべて送り出した。試料ガス中の各気体量は標準状態に換算後、さらに重量換算し、二酸化炭素に関しては助燃用及び送気用空気中に含まれる量を補正した。メタンの燃焼は、シリコニット発熱体（ら管型 内径15 mm SILICONIT製）並びに石英管、触媒で構成される燃焼部で行い、この温度は電圧調整器で制御した。石英管内の温度はJIS C1602に従いK熱電対を用いて測定した。メタンの燃焼触媒には、特にメタンに対して優れた触媒能があると報告されている^{9,10)}パラジウム触媒と、炭化水素に対して優れた触媒能が報告されている^{11,12)}白金触媒（各金属含有量30 wt% とともに和光純薬製）を使用した。試験に供した標準組成バイオガス中に含有される各気体重量に対して、本装置で測定された各気体定量部の重量変化量の割合を算出して吸収率を求め、装置の信頼性を評価した。

2.3 実験装置の二酸化炭素及びメタンに対する測定精度の評価

一般的に、メタンのような可燃性ガスと空気の混合物の燃焼には、一定範囲の混合割合（爆発限界）が存在する。この範囲は可燃性ガスの種類や燃焼条件によって異なるが、メタンの爆発限界は5～15 v/v%（空気混合比）

とされている¹³⁾。さらに、層流燃焼速度と空気中の燃料比を実験および理論計算より求めた結果によれば、その速度はおよそ9～10%で極大を示すと報告されている¹⁴⁾。このことから、標準組成バイオガスに対して空気混合比が約9%となるよう助燃用気体の空気を混合し、燃焼温度をパラジウム触媒では200℃～510℃、白金触媒では650℃～900℃の範囲で、二酸化炭素及びメタンそれぞれの吸収率を測定した。

次にこの結果をもとに、パラジウム触媒について燃焼温度320℃に設定し、空気混合比1.0～11.7 v/v%における本装置の各気体に関する測定精度を求めた。

3. 実験結果及び考察

3.1 触媒種と燃焼温度の測定精度に対する影響

空気混合比約9%において燃焼部温度を変化させ、触媒としてパラジウム触媒及び白金触媒を使用した場合のそれぞれの二酸化炭素並びにメタンの吸収率をFig. 2に示す。二酸化炭素吸収率は、パラジウム触媒を用いた場合で99.2～99.5%（変動係数1.00～2.10%）、白金触媒では98.9～101.9%（変動係数0.47～2.26%）であり、バイオガスというメタン混合気体中でも、ほぼ100%に近い値で安定的に定量できることが確認された。

これに対してメタンの定量精度は、触媒の種類及び燃焼温度によって大きく影響を受け、触媒にパラジウムを

Fig. 2 Accuracy of the measurement on biogas contents (carbon dioxide and methane) in using palladium and platinum for the combustion catalysis.

Symbols: ○, collection efficiency of CO_2 using Pd-catalyst; ●, collection efficiency of CO_2 by methane combustion using Pd-catalyst; ◇, collection efficiency of CO_2 using Pt-catalyst; ◆, collection efficiency of CO_2 by methane combustion using Pt-catalyst; —, error bars

使用した場合には320～510℃、白金を使用した場合には710～900℃の各範囲で93.4%以上（変動係数4.4%以下）の精度を維持できることが確認された。前述のように、装置前段の二酸化炭素定量部において100%に近似する値で測定精度が確保されていたことから、後段の燃焼部におけるメタン酸化が十分に進行されれば、高い分析精度が維持できることが示唆された。

3.2 予混合空気比の測定精度への影響

3.1の結果から、後段の燃焼部におけるメタン酸化が十分に進行する実験条件が装置の精度に影響することが示唆された。さらにメタンには、助燃用気体（空気）との間に爆発限界といわれる燃焼範囲があることを前述した。そこで、燃焼条件を3.1の実験条件より最も安定的で高い吸収率が得られた条件（パラジウム触媒、燃焼温度320℃）に設定し、空気混合比1.0～11.7 v/v%の範囲における各気体の定量精度を確認した。予め混合した空気比がメタン燃焼吸収率に及ぼす影響をTable 1に示す。この結果、本装置の各気体の測定精度は、二酸化炭素で99.4～103.5%（標準偏差0.86～3.51%, n=5）、メタンでは71.9～105.7%（標準偏差0.75～2.96%, n=5）であった。各気体の吸収率の測定に関して、空気混合比が2.0%以下になるとメタン定量部における吸収率が100%を上回る傾向が認められた。これは、試料ガス（空気混合済）全量を10 l以下となるように、標準組成バイオガス量を削減したことによるものと考えられた。一例を記すと、空気混合比を9%に調整する際には標準組成バイオガス500 mlに対して空気3.1 lを混合する。これに対し、空気混合比1.0%を調整する際には混合気体150 mlに対

して空気6.0 lを混合し試料ガスとした。標準組成バイオガス500 mlを採取した際には重量変化量が約0.59 gになるのに対し、150 mlでは約0.18 gである。一般に重量分析では、使用した天秤の感量（最小表示重量）に対し、操作全体として±3倍の誤差が見込まれている¹⁵⁾。本研究で使用した天秤（UW620H 島津製作所製）の感量は0.001 gであるため±0.003 gの誤差が見込まれ、重量誤差は最大0.006 gとなる。先に示したように、標準組成バイオガス150 mlにおける重量変化は約0.18 gであり、0.006 gの誤差は測定値に対して3.3%の誤差を与える。これに対して試料ガス500 mlを採取した場合の重量変化量は約0.59 gであり、最大誤差0.006 gの測定値に対する割合は1%程度にとどまる。このことから、本装置を利用してより良い精度を維持するためには、採取するバイオガス量を500 ml程度分取すべきであると考えられた。さらに、定量分析における定量下限値は、一般に、[操作ブランク値+10×標準偏差値]とされているが¹⁶⁾、本法は秤量のみが定量操作にあたるため操作ブランク値はなく、先述した重量測定 of 全操作誤差±0.003 gが標準偏差にあたる。よって、本装置における二酸化炭素及びメタン触媒燃焼後の二酸化炭素の定量下限は0.030 gであり、この気体容積は約15 ml（標準状態換算値）に相当すると算出された。

常温常圧下での爆発限界が空気混合比5～15 v/v%であるのに対し、本試験結果では1.0 v/v%においても十分な燃焼が確認され、11.7 v/v%で吸収率が71.9%に低下した。これは、触媒燃焼が広範な空気／燃焼比に対応できる特徴をもつこと¹⁷⁾、さらに爆発限界の範囲が熱の発生速度と逃散速度のバランスによって決まること¹⁸⁾に

Table 1 The effect of air mixture ratio on the each determination unit (palladium catalyst, 320℃)

n=5

CH ₄ /gaseous mixture (%)	CO ₂ determination unit			CH ₄ determination unit		
	Mean of collection efficiency (%)	Standard deviation (%)	Coefficient of variation (%)	Mean of collection efficiency (%)	Standard deviation (%)	Coefficient of variation (%)
1.0%	103.5	3.51	3.40	105.7	1.56	1.48
1.5%	101.6	2.17	2.13	101.4	1.36	1.34
2.4%	99.6	1.83	1.83	100.0	1.60	1.60
4.9%	101.0	1.45	1.44	100.5	2.65	2.64
7.0%	100.2	1.67	1.67	100.5	1.37	1.37
8.0%	100.8	1.25	1.24	97.2	1.91	1.96
8.8%	99.5	0.99	1.00	93.5	0.75	0.80
11.7%	99.4	0.86	0.87	71.9	2.96	4.12

Table 2 Coefficient of variation on collection efficiency in each determination unit at 410°C (palladium catalyst)

CH ₄ /gaseous mixture (%)	Coefficient of variation (%) on collection efficiency	
	CO ₂	CH ₄
2.0%	2.19	78.8
8.8%	2.20	2.71
10.0%	4.48	16.0

n=5

起因して、爆発限界濃度が低濃度側に移行したのではないかと考えられる。

さらに、二酸化炭素の定量精度に関して、メタンの爆発上下限界に近づくほど再現性が低下した。追補的に行った燃焼温度410°Cの試験でも、この傾向は同様であった。410°Cにおける各気体吸収率の変動係数をTable 2に示す。この原因として、火炎燃焼が爆発上下限界付近において燃焼が不安定になると同様に、無火炎燃焼でも触媒表面上の燃焼が不安定となり層流が不均一となった結果、装置内を通過する気体の流れに影響を及ぼし、前段の二酸化炭素定量部の安定性を低下させたのではないかと考えられた。

定量装置において、その測定精度は極めて重要であり、ばらつきの目安に用いられる変動係数が10%以下ならば、ばらつきの少ない測定方法と示されている¹⁹⁾。このことから、本試作装置での測定精度を5%以下と定め、適した使用条件としてTable 1に示す結果から、変動係数が5%未満であった空気混合比1.5~8.0 v/v%までを信頼できる定量可能な濃度範囲とした。

3.3 実バイオガスにおける適用範囲の試算

上述の試験では、試料ガスに標準的な組成を模した濃度既知のバイオガスを使用した。実際の測定ではバイオガス中のメタン濃度は未知であり、本試験のように一定比になるよう助燃用空気を混和することは難しい。したがって、実操作では、生成したバイオガスを一定量分取し、これに助燃用空気を定量的に混合して装置に導入することになる。このことから、試験結果と同様の精度が維持できると考えられるバイオガス中のメタンの割合を試算した。

先述の実験結果からパラジウム触媒を使用した場合、燃焼温度320°C、空気混合比1.5~8.0 v/v%の範囲で97%以上、変動係数2.7%以下で定量できることが確認された。よって、この範囲を適用可能範囲と定めて式(3)に

代入し、バイオガス分取量 Q_{biogas} 500 ml、予混合空気量 Q_{air} 4700 mlとした時の実バイオガスに対して定量可能なメタン濃度 P_{CH_4} (%)の範囲を求めた。

$$m = \frac{Q_{biogas} \times P_{CH_4}}{(Q_{biogas} \times P_{CH_4}) + Q_{air}} \times 100 \quad (3)$$

m : 3.2より求められたバイオガス中のメタン濃度 (%) の上限値または下限値

Q_{biogas} : バイオガス分取量 (ml)

Q_{air} : 予混合空気量 (ml)

P_{CH_4} : 実バイオガス中のメタン割合 (%)

この結果、実際のバイオガスに対する適用範囲は、メタン割合が14.3~81.7%までのバイオガスに対して適用できることが試算された。園田²⁰⁾がまとめた工場排水の処理実験成績の中ではステフェン排水を処理した場合のバイオガス中のメタン濃度が最も高く79%であったと報告している。醗酵初期や阻害物質の存在に起因してバイオガス中のメタン割合が14.3%以下に低下することが予測されるが、先述のように定量下限値は約15 mlであることから、この場合でも、本試作装置ではバイオガス中に増加する二酸化炭素量は正確に把握することができる。実際のバイオガス中には1000~5000 ppm程度の硫化水素が含まれることが知られており²¹⁾、硫黄化合物はメタンの酸化触媒の活性を低下させる²²⁾。今後、実際のバイオガスへの適用に向け更なる検討が必要ではあるが、現在運用されているプラントでは生物脱硫装置などによる硫化水素の除去が行われており、脱硫後のバイオガスを簡易的にモニタリングするには、本装置は十分に対応できると考えられる。

まとめ

重量測定によるバイオガス定量装置を試作し、バイオガスの標準的組成を模した混合気体を用いて、その性能を評価した。この結果、二酸化炭素については、いずれの実験条件においてもほぼ100%に近い吸収率を示し、高い精度で定量できることが確認された。これに対し、メタンの定量精度は燃焼条件に左右され、燃焼触媒としてパラジウムを用い、燃焼温度320°C、空気混合比1.5~8.0%の条件において、97%以上(変動係数2.7%以下)で測定可能であることが示された。さらに、測定精度を維持するには、バイオガス量として500 ml程度が必要であることも示唆された。実験結果をもとに実際のバイオ

ガスへの適用範囲を算出した結果、今後、含有する硫化水素除去などの検討が必要であるが、メタン含有率14.3～81.7%のバイオガスであれば、本装置に適用できることが試算された。

4. 謝辞

本研究の一部は(財)日本バイオインダストリー協会の助成のもとで行われたものであり、ここに感謝の意を示します。

参考文献

- 1) 柴田和雄、木谷収：バイオマス〈上〉生産と変換、学会出版センター、282、東京（1981）
- 2) R. E. Speece原著：松井三郎、高島正信監訳：産業廃水処理のための嫌気性バイオテクノロジー、技報堂出版、462、東京（1999）
- 3) 奥野芳男、李玉友、佐々木宏、関廣二、上垣内郁夫：生ごみと汚泥を混合処理する高温高濃度メタン醗酵における汚泥比率の影響、廃棄物学会論文誌、14(1)、27-35（2003）
- 4) Carucci G., Trifoni K., Majone M., Beccari M.: Anaerobic digestion of food industry wastes effect of codigestion on methane yield, *Journal of Environmental Engineering*, 131(7), 1037-1045（2005）
- 5) 渋谷勝利、野池達也：乳牛ふん尿を対象とした酸生成相における窒素除去およびその酸生成液を用いたメタン醗酵特性、廃棄物学会論文誌、16(1)、20-27（2005）
- 6) 洪鋒、津野洋、日高平、千智勲：1日1回給餌操作での生ごみの高温メタン発酵特性に関する研究、廃棄物学会論文誌、15(5)、381-388（2004）
- 7) R. Rego and A. Mendes: Carbon dioxide/methane gas sensor based on the permselectivity of polymetric membranes for biogas monitoring, *Sensors and Actuators B*, 103(1/2), 2-6（2004）
- 8) 植松正吾：微生物による有機物の分解性を評価する方法及び装置、JP11113595、US6143515（2000年11月）
- 9) R. Burch and P.K. Loader: Investigation of Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts for the combustion of methane at low concentrations, *Applied Catalysis B: Environmental*, 5, 149-164（1994）
- 10) Se H. Oh, Patricia J. Mitchell, Robert M. Siewert: Methane oxidation over alumina-supported noble metal catalysts with and without cerium additives, *Journal of Catalysis*, 132, 287-301（1991）
- 11) R. Burch, P.K. Loader, F.J. Urbano: Some aspects of hydrocarbon activation on platinum group metal combustion catalysts, *Catalysis Today*, 27 243-248（1996）
- 12) Anina Schwartz, Larry L. Holbrook, Henry Wise: Catalytic oxidation studies with platinum and palladium, *Journal of Catalysis*, 21, 199-207（1971）
- 13) 大木道則、大沢利昭、田中元治、千原秀昭編：化学辞典、東京化学同人、1730、東京（1994）
- 14) 日本化学会編：化学便覧基礎編1 改訂5版、丸善、435-440、東京（2004）
- 15) 日本作業環境測定協会編：作業環境測定のための分析概論 第5版、日本作業環境測定協会、189-192、東京（1992）
- 16) ㈱日本環境測定分析協会：環境計量必携、丸善、281、東京（2000）
- 17) 江口浩一：触媒燃焼、日本エネルギー学会誌、77(5)、390-395（1998）
- 18) 神谷佳男：新版 燃料と燃焼の化学、大日本図書印刷、188-194、東京（1981）
- 19) 日本作業環境測定協会編：作業環境測定のための分析概論 第5版、日本作業環境測定協会、185、東京（1992）
- 20) 園田頼和：メタン醗酵による有機系廃棄物の処理と燃料ガス生産、醗酵と工業、34(4)、248-257（1976）
- 21) 日本エネルギー学会編：バイオマスハンドブック、オーム社、200-235、東京（2002）
- 22) R. Burch, D.J. Crittle, B.W.L. Southward, J.A. Sullivan: The effect of SO₂ on the activity of Pd-based catalysts in methane combustion, *Catalysis Letters*, 72(3-4), 153-155（2001）

（受付 2008.12.5）

（受理 2009.2.9）