

# 1 食品廃棄物のバイオ水素化・バイオガス化に関する技術開発（第2報） 水素発酵残渣の超臨界水ガス化技術の開発 （環境省地球温暖化対策技術開発事業\*）

宗綱洋人, 小村直樹, 玉井正弘

Technology development for converting food waste to bio-hydrogen / bio-gas  
～Development of the technology of supercritical water gasification of the fermentation residue～(2nd report)

MUNETSUNA Hiroto, KOMURA Naoki and TAMAI Masahiro

The object of this project is to establish the system for producing the hydrogen / methane from food waste by fermentation and supercritical water gasification of the fermentation residue. This system is the cascade process to effectively retrieve the energy from food waste with over 60% ratio of energy retrieval. We are in charge of supercritical water gasification of the fermentation residue. In this year we developed the equipment and examined its performance. And we obtained some knowledge for continual operation planned in the next year.

キーワード：超臨界水, ガス化, 食品廃棄物, リサイクル

## 1 緒 言

近年, 地球温暖化の原因物質の一つである二酸化炭素削減のため, バイオマス利用が喫緊の課題とされており, バイオマスの一つである食品廃棄物の利用も例外ではない。しかし, 我国においては, 年間約 34 百万 t の食品廃棄物（農産物非食用部を含む）が発生し, そのうち 25.4 百万 t が未利用となっているのが現状である。本技術は, 食品廃棄物からエネルギー回収率 60%以上で高効率エネルギー回収を行うカスケードプロセスを確立し, 食品廃棄物のエネルギー利用促進を図るものである。図 1 に示すように, 本システムは, 食品廃棄物を高速水素発酵して水素を得, 水素発酵後排出される排水を篩い分けにより液相と含水率約 80～90%の固相（以降, 水素発酵残渣とする）に分離する。液相は, 後段でメタン発酵を行うことで更にエネルギー回収を行い, メタン発酵では処理が困難である水素発酵残渣は, 物理化学的手法である超臨界水ガス化で完全にガス化する。

当センターでは, 水素発酵残渣の超臨界水ガス化に関する技術開発を担当し, 排出される水素発酵残渣をガス化（ガス化率 95%を目標とする）することにより廃棄物処理の多くの場合において問題となる排出残渣の軽減と水素発酵残渣からのエネルギー回収を目的とする。

昨年度までに, 難分解性有機物の一つであるセルロースを多く含有するオカラをモデル食品廃棄物に用い, この水素発酵残渣の粒度分布, 粘性, 元素組成などの分析

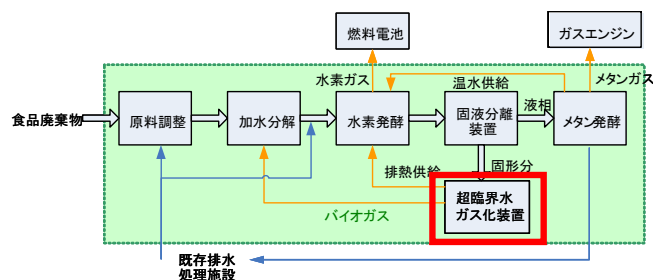


図 1 システムの概要

を行い, 得られた水素発酵残渣の性状に関するデータを基に超臨界水ガス化装置の設計を行った。今年度は, 設計した装置の作製・設置, 装置性能の評価を行い, 次年度での連続運転試験に向けた装置の改良点などに必要なデータを取得したので, その結果について報告する。

## 2 実験方法

### 2.1 装置の作製・設置

超臨界水ガス化装置は, 水素発酵パイロットプラントから排出される予測水素発酵残渣量 (70 kg/d) を処理できる装置の1/10スケールのもを作製した。即ち, 10 kg/d 規模の超臨界水ガス化装置を作製し, 北広島町にあるタカキベーカリー千代田工場内に設置した（写真 1）。尚, 装置の設計・製作・設置は共同研究機関である東洋高压が担当した。

\* 共同研究機関；広島大学, 東京農工大学, 復建調査設計㈱, サッポロビール㈱, ㈱島津製作所, ㈱東洋高压



写真1 設置した超臨界水ガス化装置

## 2.2 装置概要

装置の概略を図2に示す。装置は、受槽、シリンジ式ポンプ（容量500 mL）、熱交換器、加熱器、反応器、冷却器、固液分離器、背圧弁、気液分離器及び主に装置内の洗浄などに用いる蒸留水槽、蒸留水用ポンプより構成されており、これらは、配管により接続されている。加熱器と配管の内径/外径は、3 mm / 6 mm、反応器の内径/外径は、4 mm / 8 mmであり、加熱器及び反応器の長さは、それぞれ、2 m、15.5 mである。

また、装置内の温度及び圧力は、装置にセンサーを設置し随時測定できる。温度センサー（図2中、T）は、上流より、熱交換器低温入口、同低温出口、加熱器出口、反応器出口、熱交換器高温入口、同出口、冷却器出口に設置した。圧力センサー（図2中、P）は、熱交換器低温入口、加熱器入口、反応器内部、固液分離器内部に設置し、温度及び圧力の異常を感知した場合は、装置が停止する。

試料は受槽に入れ、攪拌機で攪拌し均一に保ちながらシリンジ型ポンプによって装置内に導入し、熱交換器での反応後試料からの熱回収と更に後段の加熱器での加熱により600℃まで加熱する。その後、反応器内で2分間、

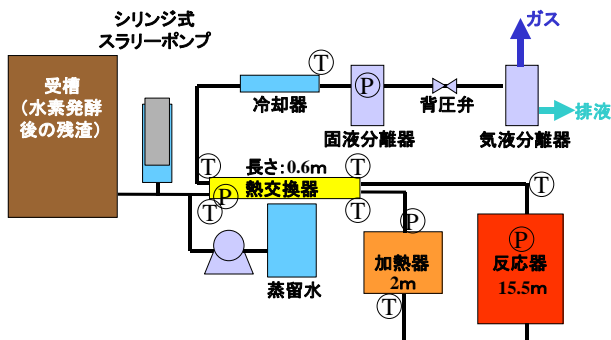


図2 装置概略

600℃に保持し、その間に超臨界水ガス化反応を行い、反応後、熱交換器で連続導入する試料と熱交換させることで冷却する。装置操作上の安全の為、熱交換器の下流に更に冷却器を設け、反応後試料を十分に冷却した後、後段の固液分離器で活性炭や異物を回収する。その後、気液分離してガス及び排液を回収する構造となっている。

## 2.3 水素発酵残渣のガス化実証試験

2.1で製作・設置した超臨界水ガス化装置を用い水素発酵残渣のガス化実験を行った。水素発酵パイロットプラントから排出された排出液を、固液分離装置（篩い分け器、篩目：上段14メッシュ、下段60メッシュの二段構造）で液相と水素発酵残渣とに分けた。本装置においては、14メッシュの篩い上に分けられた残渣は、粒径が大きいので除いた。こうして得られた試料を希釈した後、触媒（活性炭）と共に受槽に入れ、装置内に導入した。

実験条件は、オカラ及び厨房廃棄物の水素発酵残渣とともに試料濃度 2 wt%、触媒濃度 1 wt%、反応温度 600℃、反応圧力 25 MPa、試料導入速度 7 mL/min とした。また、ブランク試験として、触媒濃度 1 wt%のみのガス化実験を行った。尚、用いた水素発酵残渣の成分組成を表2に示す。分析は、昨年度の報告<sup>1)</sup>に記載した方法で行った。

表2 試料の分析結果

|          | オカラ水素発酵残渣 | 厨房廃棄物水素発酵残渣 |
|----------|-----------|-------------|
| 含水率(%)   |           |             |
|          | 91.5      | 96.6        |
| 元素分析(%)  |           |             |
| C        | 48.6      | 52.5        |
| H        | 6.9       | 7.3         |
| N        | 4.1       | 6.3         |
| O        | 33.7      | 23          |
| ash      | 6.7       | 10.9        |
| 熱量(kJ/g) | 21.3      | 24.6        |

本装置においては、今年度は、シリンジ式ポンプを一基しか設置することができなかったため、安定した長時間の連続運転が困難であった。そこで装置への試料導入は、現状で安定して試料を導入することができる約 60 分間とし、その後、導入試料を蒸留水に切替えガス化実験を行った。試料導入開始後 20 分から、10 分毎に発生するガス量をガスメーター（SHINAGAWA）で、試料導入開始後 230 分間行った。その後、アルミ製テドラバック（GLサイエンス）にガスを収集、ガスクロ

マトグラフ（島津）でガス成分の分析を行った。

## 2.4 ガス化率の算出

ガス化率の算出は、導入試料中の炭素量と、排出水中の TOC（全有機性炭素）を測定し、式（1）に基づき炭素ガス化率として算出した。尚、TOC 測定には TOC 計（島津）を用いた。

$$R = \frac{\{C_f - C_w\}}{C_f} \times 100 \quad (1)$$

R ; 炭素ガス化率 (%)

$C_f$  ; 導入試料中の炭素量 (mg)

$C_w$  ; 排水中の有機性炭素量 (mg)

## 3 結果と考察

### 3.1 運転中における装置内の状況

装置運転時の温度経時変化を図 3 に示す。導入された試料は、まず熱交換器によって、加熱された試料から熱を受け取り、約 350℃（熱交低温側出口温度）まで加熱される。次いで加熱器で 600℃まで加熱（反応器出口温度）され、反応器内で 2 分間 600℃に保持されることとなる。反応圧力は、各測定地点で安定して 25 MPa 付近に保持できており、運転上問題の無いことが確認できた。

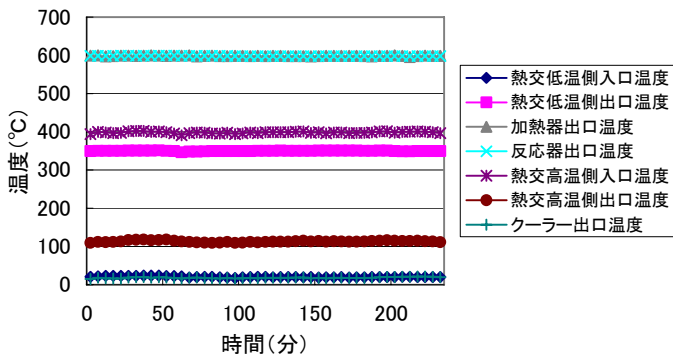


図 3 装置内温度の経時変化

しかしながら、熱交換器高温側入口温度が約 400℃、熱交換器高温側出口温度が約 100℃と熱交換率が当初の計算より低く、また、反応器出口温度（600℃）から熱交換器高温側入口温度（約 400℃）までに約 200℃の温度低下が見られ熱が放散していることが、図 3 より明らかとなった。これは、作成した装置では、反応器出口から熱交換器高温側入口までは配管が長い（約 1 m）ことが原因と考えられる。更に、導入試料の加熱過程にお

ける熱交換器低温側出口から加熱器入口までの配管長さも同程度あり、この間での試料温度の低下が予想される。このことはエネルギー効率低下や試料温度低下によるチャー生成などによる管閉塞の原因となり、安定的な試料導入及びガス化効率にも大きな影響がある。これらについては、熱交換器の延長、配管の短縮による昇温効率の改善など装置の改良が必要である。

### 3.2 触媒のみを用いたガス化反応

今回の実験で水素発酵残渣をガス化した場合と同じ量の活性炭（1 wt%を 7 mL/min で 60 分間導入）を装置内に導入し、発生ガス量の測定を行った。

試料装置導入開始後、230 分間の発生ガス量を測定した結果、発生ガス量は合計約 10 mL であり、触媒である活性炭のガス化による発生ガス量への影響は殆どないことが確認できた。

### 3.2 オカラ及び厨房廃棄物の水素発酵残渣のガス化

オカラ水素発酵残渣 2 wt%をガス化した時のガス発生量の経時変化を図 4、ガス組成を表 3 に示す。尚、試料導入開始時を 0 分としている。まずガス発生量を見ると、試料導入開始後、約 100 分で最大発生量約 530 mL/10min を示し、その後、多少発生ガス量は減少するものの、ほぼ安定した状態となった。

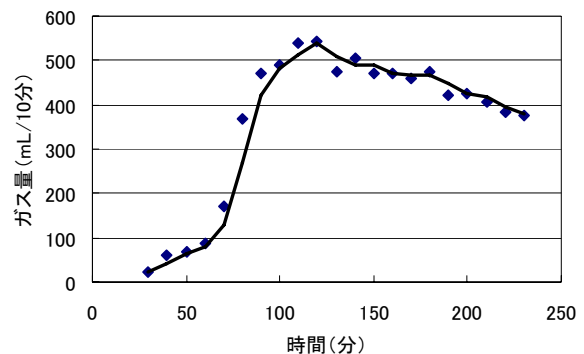


図 4 2%オカラ水素発酵残渣ガス化における発生ガス量経時変化

表 3. ガス組成  
(2%オカラ水素発酵残渣)

|       |      |
|-------|------|
| 水素    | 53.7 |
| メタン   | 10.6 |
| 二酸化炭素 | 31.5 |
| エチレン  | 0.7  |
| エタン   | 3.5  |

次に、厨房廃棄物水素発酵残渣をガス化した場合のガス発生量の経時変化を図5、ガス組成を表4に示す。オカラ水素発酵残渣2 wt%の場合とほぼ同じガス発生量が確認でき、ガス量も一定値を保つ結果となった。次に、炭素ガス化率を表5に示す。

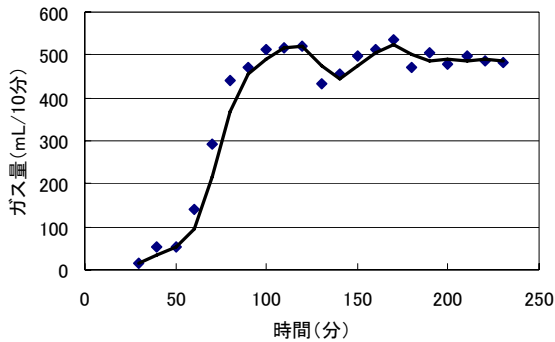


図5 2%厨房廃棄物水素発酵残渣ガス化における発生ガス量経時変化

表4. ガス組成  
(2%厨房廃棄物水素発酵残渣)

|       |      |
|-------|------|
| 水素    | 39.1 |
| メタン   | 11.2 |
| 二酸化炭素 | 45.5 |
| エチレン  | 1.3  |
| エタン   | 3.0  |

表5 炭素ガス化率

|                |      |
|----------------|------|
| オカラ水素発酵残渣(%)   | 95.9 |
| 厨房廃棄物水素発酵残渣(%) | 92.3 |

2試料の炭素ガス化率を比較すると、ガス化率は、両者ともに90%以上の値となったが、両者のガス組成を比較すると、厨房廃棄物水素発酵残渣の場合において、水素の占める割合が低下している。これは、厨房廃棄物水素発酵残渣には、オカラ水素発酵残渣に比べ、油脂など雑多なものが含まれていることが考えられるため、それらの成分により水素が生成する過程の反応（水性シフト反応など）が阻害を受けていること、また、加熱過程での試料温度低下がオカラ水素発酵残渣よりも雑多な物質を含有する厨房廃棄物水素発酵残渣のガス化に影響していることなどの可能性が考えられる。

以上により、本年度設置した超臨界水ガス化装置が問

題なく動作し、ガス化が行えることが確認できた。しかし、装置配管部での熱放散など、幾つかの改良が必要な点も確認できた。

装置を出来るだけエネルギーバランスを保ちつつ運転を行うためには投入試料の濃度を高めていくこと、そして、熱回収率を向上させることが重要となる。中村ら<sup>2)</sup>によると、鶏糞を1 t/dのパイロットプラントでガス化した場合、約12%の濃度の鶏糞をガス化することで、ガス化に必要なエネルギーを投入試料から回収し賄うことができることを報告している。この場合、鶏糞の熱量は、12.5 kJ/gとしてある。水素発酵残渣の場合、表2に示したように試料の持つ熱量は鶏糞と比較すると高いので、エネルギーバランスのとれた運転にも比較的適していると考えられ、今後、コストパフォーマンスも含め、効率の良い運転を行うためには、運転条件の更なる検討や徹底した熱放出抑制などの装置改良が課題となる。

## 4 結 言

本年度は、超臨界水ガス化装置を作製し、オカラ及び厨房廃棄物の水素発酵残渣のガス化実験を行った。その結果、試料濃度2%、活性炭濃度1%で90%以上のガス化率を得ることができ、装置が問題なく稼動し、水素発酵残渣をガス化できることが確認できた。また、装置の運転状況などより熱効率や反応効率を上げるために必要と考えられる改良箇所もいくつか確認することができた。

来年度は、今年度得られたデータに基づいて装置改良を行い、更に高濃度の試料のガス化を試みると共に、水素発酵実証プラントと連動して、比較的長期間の実証試験を行うことで、超臨界水ガス化装置の有効性などを検討していく予定である。

## 文 献

- 1) 宗綱他；広島県西部工技研究報告，51（2008）
- 2) 中村他：第17回日本エネルギー学会大会講演要旨集「超臨界水ガス化プロセスの開発」（2008）