

# 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

## 8 水素発酵残渣の超臨界水ガス化技術の開発（第3報） （環境省地球温暖化対策技術開発事業\*）

宗綱洋人, 倉本恵治, 松下修司, 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～(3rd report)

MUNETSUNA Hiroto, KURAMOTO Yoshiharu, MATSUSHITA Shuji and TAMAI Masahiro

The purpose of this project is to establish the system for producing the gas such as hydrogen and methane from food waste. This system is the cascade process, which composed of hydrogen fermentation, supercritical water gasification and methane fermentation, to retrieve the energy from food waste with energy retrieval ratio of more than 60%. We gasified soybean fiber hydrogen fermentation residue (SFHFR) as a model of food waste in supercritical water using fine activated carbon as a catalyst. In this fiscal year, we improved the equipment to increase energy efficiency, examined gasification characteristics of SFHFR and calculated energy efficiency.

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

地球温暖化対策における二酸化炭素削減のため、バイオマスの一つである食品廃棄物の有効利用が望まれている。しかし、我国においては、年間約 2000 万 t の食品廃棄物が発生し、そのうち 1600 万 t が未利用となっている。本開発技術は、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 にシステムの概要を示す。本システムは、食品廃棄物から高速水素発酵により水素を得、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ほぼ完全にガス化する。当センターでは、排出される水素発酵残渣をガス化することによる排出残渣減量とエネルギー回収を目的に超臨界水ガス化に関する技術開発を担当した。

超臨界水ガス化技術は、水を反応媒体として用いる環境負荷の小さいガス化技術であり、一般的な燃焼ガス化に比べ、乾燥工程を必要としないことから食品廃棄物などの高含水有機性廃棄物の処理に適している。また、超臨界水中の有機物は短時間の内に水素やメタンなどのガスに分解されることが知られている<sup>1)</sup>。

今年度は、昨年度までの実験結果を基にエネルギー効率を向上させるための装置改良および装置の管閉塞を防ぎ安定した運転を行うための間欠運転について検討した。そして、オカラ水素発酵残渣を用い装置のエネルギー効率およびオカラ水素発酵残渣のガス化特性を確認したので報告する。

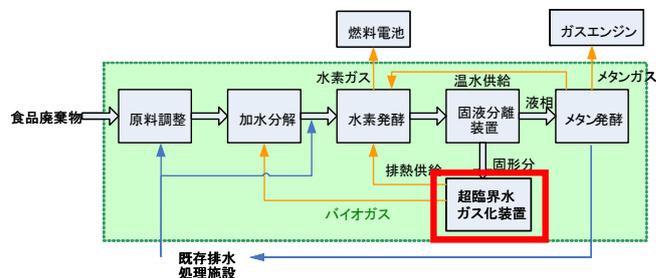


図 1 システムの概要

## 2 実験方法

### 2.1 装置改良と装置概要

エネルギー効率の向上を目指し、これまでの装置<sup>2)</sup>について以下の点について改良を行った。

- ・ 熱交換器の延長
- ・ 加熱器の撤去
- ・ 伝熱面積の縮小

図 2 に超臨界水ガス化装置の概要を示す。装置は、受槽、シリンジ式ポンプ（容量 500 mL）、熱交換器（1.3 m）、反応器（内径/外径；4 mm / 8 mm, 15.5 m）、冷

\* 共同研究機関；広島大学, 復建調査設計株, サッポロビール株, (株)島津製作所, (株)東洋高圧

却器, 固液分離器, 背圧弁, 気液分離器, 水槽および間欠ポンプで構成されている。装置内の温度および圧力は、図2中、T, Pの箇所で測定した。

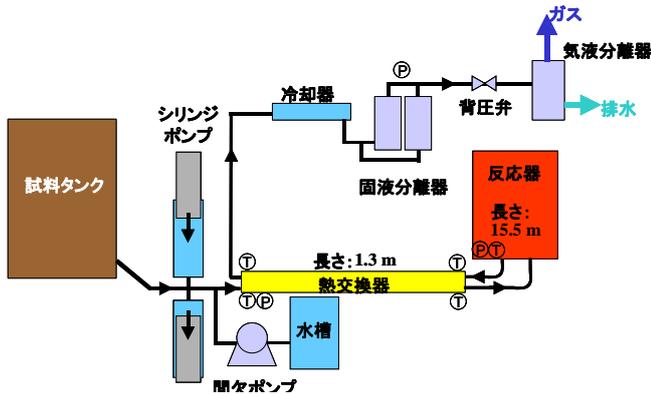


図2 装置概要

オカラ水素発酵残渣 (以下, 試料) は, 受槽中の攪拌機で攪拌されながら均一にシリンジ式ポンプで装置内に導入され, 熱交換器によって反応後試料から熱を受け取り約 390℃まで加熱される。その後, 反応器内で速やかに 600℃まで昇温されガス化され, 反応後, 処理水は熱交換器を通過し連続的に導入される試料に熱を与えることで冷却される。その後固液分離器, 続いて背圧弁を通過し気液分離容器でガスと排水に分離される。反応器の加熱には電気ヒーターを用い, 電気ヒーターに電力計を取り付け, 消費電力を計測した。

## 2.2 オカラ水素発酵残渣のガス化

本装置の処理能力は, 10kg/dで7 mL/minの送液量となるが, 導入流速が遅いため管閉塞への影響が懸念された。そこで, シリンジポンプと間欠ポンプで, 試料と水を交互に送り込む間欠運転を検討した。運転条件を表1に示す。

表1 実験条件

試料	オカラ水素発酵残渣
試料濃度 (wt%)	2, 4, 8, 10
活性炭濃度 (%)	1.0
反応温度 (°C)	600
反応圧力 (MPa)	25
滞留時間 (s)	70
平均流速 (mL/min)	11.5
試料導入速度 (mL/min)	7.0
試料導入時間 (min)	1.0
間欠水導入速度 (mL/min)	40
間欠水導入時間 (min)	0.3

## 2.3 ガス化特性の確認

発生ガス量をガスメーター (Wet gas meter ; 株式会社シナガワ製) で測定し, ガス成分比をガスクロマトグラフ (GC8A ; 株式会社島津製) で, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> について測定した。また, TOC 計 (TOC5000A ; 株式会社島津製) で排水中の有機性炭素を測定し, 式1により TOC 除去率を算出した。

$$R = (C_f - C_w) / C_f \quad (1)$$

ここで, C<sub>f</sub>: 導入試料中の炭素量 (mg/L), C<sub>w</sub>: 排水中の TOC (mg/L) である。

## 2.4 エネルギー収支の検討

本装置は, 小型であるためシリンジポンプの吸引力が小さく, 試料の流動性が小さくなる特に10%以上の高濃度では, 連続的な試料の吸い上げが困難であったので比較的長時間安定して運転することのできた試料濃度 8% の場合についてエネルギー収支の検討を行った。導入試料からのガスエネルギー回収率 (R<sub>e</sub>) を式2により, 投入エネルギーに対するガスエネルギー回収率 (エネルギー効率; θ<sub>e</sub>) を式3により算出した。

$$R_e = E_g / E_f \quad (2)$$

$$\theta_e = E_g / E_i \quad (3)$$

ここで, 導入試料の持つエネルギー E<sub>f</sub> (w), 発生ガスエネルギー E<sub>g</sub> (w), 投入エネルギー E<sub>i</sub> (w) とする。

## 2.5 連続運転

超臨界水ガス化装置の安定性を確認するため, 表1に示す運転条件で連続運転実証試験を行った。試料には, 8 時間程度の連続導入が可能と考えられた 4%オカラ水素発酵残渣を用いた。連続運転実証試験は, DSS (Daily start stop) 運転を 5 日間行い排水中のクロム, ニッケル (装置材料であるステンレスに含有) および有機性排水の基準として用いられる BOD, 全リン, 全窒素の分析を行った。

## 2.6 試料

導入試料は, 水素発酵後排出された段階で固形分を約 11%含有するオカラ水素発酵残渣を 2, 4, 8, 10wt% になるように希釈し, 触媒として活性炭を 1wt%混合したものをを用いた。

オカラ水素発酵残渣は, 元素分析計 (2400II ; 株式会社パーキンエルマー製) で元素分析を行い, 熱量計 (P-

202 ; (株島津製) で熱量分析を行った。表 2 に分析結果を示す。尚、オカラ水素発酵残渣中の炭素量および熱量は、TOC 除去率およびエネルギー回収率の計算に用いた。

表 2 オカラ水素発酵残渣の分析結果

含水率 (-)	0.885
灰分 (-)	0.063
炭素 (-)	0.446
水素 (-)	0.07
窒素 (-)	0.037
酸素 (-)	0.384
熱量 (kJ/g)	19.1

### 3 結果と考察

#### 3.1 装置改良

これまでの研究で反応器出入口付近に取り付けてある熱電対および圧力計の取り付け用の配管などからの放熱の影響によって、熱交換器流入前の反応器出口流れの温度低下が確認された。そこで、継手やその周辺の構成部品の寸法を小さくし伝熱面積を小さくする改良を行った。

その結果、7ml/min の流速で水を導入した場合、これまで熱交換器に流入する反応器出口流れの温度は、約 400℃であったが、約 480℃まで改善することができた。しかし、本装置は、運転時の平均流速が小さいためこの箇所での熱放散の影響をこれ以上小さくすることは困難であった。現状では、この箇所を通過する試料の持つ熱エネルギー約 0.7 kW の内、約 0.05 kW が放散している。しかし、装置を大型化し試料導入速度を上昇させることができれば、測定機器用の配管からの放熱の影響は小さくなるものと考えられる。

#### 3.2 ガス化特性確認

図 3 に導入試料濃度と発生ガス量の関係を図 4 に導入試料濃度とガス成分の関係を示す。固形分濃度 8%までは、濃度に比例しガス量が増加したが、10%になるとガス量は減少した。ガス組成は、試料濃度の増加に伴い、水素が減少傾向を示し、メタンは増加傾向を示した。このことから、高濃度におけるガス量の減少は、水素がメタン生成によって消費されることが一因と考えられる。TOC 除去率はどの場合においても 95%近くを示した。このことから導入される試料中炭素をほぼ除去でき、水素発酵残渣の減量に十分有効があることが確認できた。

#### 3.3 エネルギー収支の検討

固形分濃度 8%の場合のエネルギー収支を、図 5 に示す。熱交換器出入口 (図 2 中 ; T) で温度測定を行った結果、熱交換器内管入口 ; 22.3℃, 熱交換器内管出口 ; 393.8℃, 熱交換器外管入口 ; 531.3℃, 熱交換器外管出口 ; 124.9℃で、熱交換器での熱交換率は、0.87 であった。一方、導入される試料の熱量 ( $E_f$ ) は、137.1 W, 発生ガスエネルギー ( $E_g$ ) は、87.9 W となり試料からのエネルギー回収率 ( $R_e$ ) は、0.64 となった。また、投入エネルギー ( $E_i$ ) は、1512.0 W であり、エネルギー効率 ( $\theta_e$ ) は、0.06 となった。

反応炉内でのエネルギー収支は、炉に導入されてくる試料と電気炉から各々 480.8 W, 1512 W の熱が加えられる。一方、炉内から排出される熱量は、669.5 W の熱が反応後試料により炉内から持ち出され、残りの 1323.3 W が炉表面などから放散される結果となった。今回の装置は、電気炉の断熱が十分ではなく、効率よく断熱を行うことで、エネルギー効率の向上は十分見込める。本研究で行った試算によると、放熱を現状の 1/10 に抑制し導入試料濃度を 20%まで上昇させることでエネルギー効率を 1.0 以上とできることが確認できた。これらのことから装置を大型化し導入試料の濃度を上昇させることができるなどのスケールメリットが出てくれば更に効率は上昇させることができるものと考えられる。

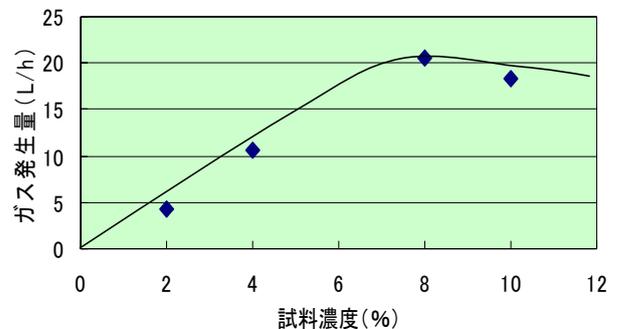


図 3 試料濃度とガス発生量の関係

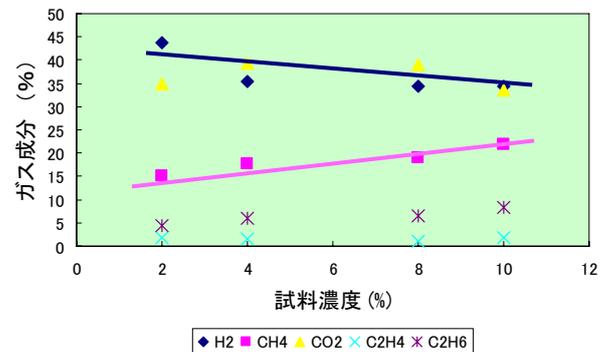


図 4 試料濃度とガス成分比の関係

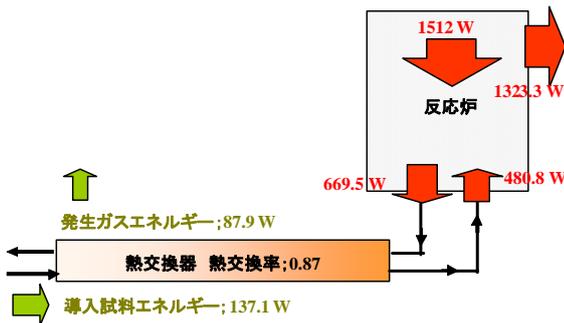


図5 エネルギー収支 (試料濃度 8%)

表4 連続運転での日間発生ガス成分比 (%)

	1日目	2日目	3日目	4日目	5日目	平均
水素	34.4	32.0	31.8	32.2	32.7	32.6
メタン	13.0	12.7	12.9	13.2	13.5	13.1
二酸化炭素	47.7	50.5	50.5	49.5	48.5	49.3
エチレン	1.5	1.6	1.6	1.7	1.9	1.7
エタン	3.5	3.2	3.3	3.4	3.5	3.4

### 3.4 連続運転

表3にDSS運転5日間のガス発生量を、表4に発生ガス成分を示す。

ガス発生量および成分ともに大きな変動を示すことなく、5日間を通して装置問題なくガス化を行うことが可能であることを確認した。

表5に導入試料および排水の分析値を示す。材料からのニッケルおよびクロムの溶出はなかった。BOD、窒素は、排水基準である160mg/L、120mg/Lより高い値であったが、窒素・リンの除去が認められた。詳細検討の必要があるが、これらは恐らく触媒である活性炭への吸着除去の影響と考えられる。また、本実験での滞留時間は、約70sであるが、中村ら<sup>3)</sup>は、鶏糞を試料として約120sの滞留時間でガス化を行い十分なガス化効率を得ていることから、滞留時間を延長することにより残存するBODについても更にガス化を進行させることは可能であると考えられる。

また、本研究で使用した装置は、小型であるため高濃度の試料を安定して導入することが困難であり、試料濃度4%での実験を行ったが、装置を大型化し、配管径が大きくなれば、更に高濃度での連続運転は可能であると考えられる。

表3 連続運転での日間平均ガス発生量 (12時~18時の平均)

	1日目	2日目	3日目	4日目	5日目	平均
発生ガス量 (L/h)	5.7	6.0	5.9	5.7	5.9	5.8

## 4 結 言

今年度は、装置改良を行いオカラ水素発酵残渣のガス化を行うことで以下の知見を得た。

表5 試料および排水の分析結果

分析項目	4%オカラ水素発酵残渣	DSS 運転排水
Cr <sup>3+</sup> (mg/L)	-	検出されず
Cr <sup>6+</sup> (mg/L)	-	検出されず
Ni (mg/L)	-	検出されず
BOD (mg/L)	-	270
全リン (mg/L)	46	0.7
全窒素 (mg/L)	1500	320

- (1) 伝熱面積を縮小することで、熱放散を抑制することができた。
- (2) 試料濃度10%までTOC除去率95%でガス化可能であった。
- (3) 試料濃度の上昇に伴い、水素は減少し、メタンは増加する傾向にあり、試料濃度10%でのガス量減少は、ガス組成の変化が一因と考えられる。
- (4) 試料からのエネルギー回収率( $R_e$ )は、0.64であった。
- (5) エネルギー効率( $\theta_e$ )は0.06であったが、炉における熱損失が大きく、炉の断熱や反応器の加熱方法を検討することで、エネルギー効率の改善が見込める。
- (6) 連続運転により装置の安定性を確認することができた。

## 文 献

- 1) Matsumura *et al.*; *Biomass Bioenergy*, **29**, 269-292 (2005)
- 2) 宗綱他: 広島県西部工技研究報告, **52** (2009)
- 3) Nakamura *et al.*; *Chem. Eng. Jpn.*, **41** (5), 433-440 (2008)