

12 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1報）

宗綱洋人, 樋口浩一, 小村直樹, 玉井正弘

Technology development for converting food waste to bio-hydrogen / bio-gas (1st report)

MUNETSUNA Hiroto, HIGUCHI Koichi, KOMURA Naoki and TAMAI Masahiro

The objective 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”, that system is the cascade process to effectively retrieve the energy from food waste with over 60% ratio of energy retrieval.

キーワード: 超臨界水, ガス化, 食品廃棄物

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「水素・メタン発酵生産, 残渣の超臨界水バイオガス化」のシステム確立し, 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, 排水と残渣は脱水処理して液相と含水率 80% の固相 (水素発酵残渣) に分離する。液相は, UASB 法で高速メタン発酵し, 水素発酵残渣は, 超臨界水ガス化で完全にガス化する。このプロセスは易溶解廃棄物についてはすでに実用レベルに達しているが, セルロースなどの難溶解有機物では十分な性能が得られない。そこで本技術開発では, 廃棄物入口部分に廃熱を利用した物理化学的溶解と, これを受ける後段生物プロセスでの溶解・水素発酵を組み合わせた難溶解有機物の高効率溶解技術を主要開発要素として, 食品廃棄物全般を処理対象としたカスケードプロセスを実現するものである。そして, 本システムを事業所, さらに地域社会へ普及させる枠組みを構築することにより, 最終的に地域ネットワークモデルを提案することを目的とする。

当センターでは, 水素発酵残渣の超臨界水ガス化を

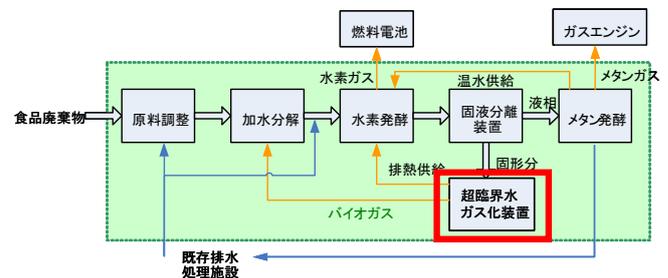


図 1. システムの概要

担当する。水素発酵後に発生する水素発酵残渣を超臨界水ガス化技術により完全ガス化し, ガス化率 95 wt% 以上をパイロット装置で実証することを最終的な目標とする。

本年度は, 難分解物である食物繊維を多く含有するオカラを対象として水素発酵を行い, その水素発酵残渣を試料として, 試料の物性把握などの分析を行い, 超臨界水ガス化装置の設計などに必要なデータの収集を行った。

2 実験方法

2.1 元素分析

オカラ水素発酵残渣 (以下, 試料とする) を, ビーカーに取り, 105°C で乾燥させ, すり鉢で粉状に粉碎した。乾燥・粉碎した試料を元素分析計 (elementar vario EL) で分析し, 炭素・水素・窒素を測定した。尚, 2.3 の方法で灰分を測定し, 全重量から炭素, 水素, 窒素及び灰分の重量 (%) を差し引くことで, 試料に含有される酸素量とした。

* 共同研究機関; 広島大学, 東京農工大学, 復建調査設計(株), サッポロビール(株), 株式会社津製作所, 株式会社東洋高圧

2.2 含水率測定

試料約 100 g をるつぼに測りとり、これを、105℃で乾燥させデシケーター内で放冷した後、質量を測り（恒量となるまで繰り返した）、この質量とるつぼの質量の差を求め、試料中の含水率を算出した。

2.3 灰分測定と成分分析

試料約 5 g をるつぼに測り取り、まず、105℃で乾燥させた。次に、電気炉 (yamato) にるつぼを入れ、600℃で灰化させデシケーター内で放冷後、質量を測り（恒量となるまで繰り返した）、この質量とるつぼの質量の差を求め、試料中の灰分を算出した。得られた試料灰分は、SEM-EDX (日本電子) で成分分析を行った。

2.4 熱量測定

試料を、ビーカーに取り、105℃で乾燥させ、すり鉢で粉状に粉砕した。乾燥・粉砕した試料の熱量を熱量計 (島津 CA-4P) で測定した。

2.5 粒度分布測定

上段より篩い目、2.4, 1.2, 0.5 mmの篩いを順に重ね、最下段に受け皿を重ねた篩いの最上段に試料約 5 g を乗せ、水道水で洗うことで粒度を篩い分けた。各々の篩いに残った粒子を、少量の水でるつぼに洗い集め、105℃で乾燥させた。デシケーター内で放冷させた後、重量を測定、るつぼの重量を差し引いて、各粒度の乾燥重量を求めた。別に、試料の含水率を 2.1 の方法で測定し、用いた試料の乾燥重量を求めることで各粒度の乾燥重量 (%) を算出した。

0.5 mmの篩いを通り受け皿に受けた粒子については、これらの粒子が懸濁している液を粒度分布測定装置 (島津 SALD-1100) に掛け、懸濁液中の粒度分布を測定した。

2.6 沈降性試験

試料をビーカーに入れ、30℃で約 90 分静置した後、ビーカー中の上部及び下部の試料をストローで吸い取り、含水率を測定し、含水率に差が生じていないかを比較した。

2.7 粘度測定

試料の粘度を、回転粘度計 (東京計器製作所 B 型粘度計) を用いて測定した。ビーカーに入れた試料を湯浴に浸け温度制御を行った。測定には、

本粘度計付属のローター (No. 1~4の4種類) の内、No. 3ローターを使用した。

今回のような試料の場合、ずり速度により粘性係数が変化する非ニュートン流体であることが予想されたので、回転速度を 6, 12, 30, 60rpm と変化させることで各々の回転速度におけるみかけ粘度を測定した。湯浴温度 (試料温度) は、20, 30, 40, 50℃と変化させ、各温度でみかけ粘度を測定し比較検討を行った。

また、結果で述べるように試料は、時間によって粘度が変化するチキソトロピー流体であるため、粘度は、数値が安定した時点で測定した (約 1 時間後)。また、この間に試料中に沈殿による濃度勾配が生じるか否かを 2.6 の方法により確認した。

3 結果と考察

3.1 試料中の成分分析

測定結果を表 1 に示す。炭素量は、試料をガス化した時の炭素ガス化率を算出するのに用いる。また、窒素は、超臨界水反応後、アンモニアに変換されるので処理後液の液性を予測するのに参考とすることができる。次に、灰分の成分分析結果を表 2 に示す。灰分はガス化されず液中に残存するので、含有される Ca や Mg の酸化物は管壁に析出する可能性がある。よって、実証試験では、管閉塞に注意が必要である。

表 1 オカラ水素発酵残渣中の成分

	炭素	水素	酸素	窒素	灰分
含有率 (dry-wt%)	45.6	6.8	32.2	4.7	10.7

表 2 灰分中の元素成分

元素	含有量 (wt%)
O	43.8
Na	25.8
Mg	1.0
P	3.0
S	13.6
Cl	2.4
K	6.3
Ca	4.2

3.2 含水率

試料の含水率は、89.2%であった。写真1に試料を示す。試料は、黄土色でスラリー状である。



写真1 オカラ水素発酵残渣

3.3 熱量

試料の熱量は、21 kJ/g であった。超臨界水ガス化反応は、吸熱反応であるので、反応には熱が必要となるが、試料の持つ熱量は、熱量収支やガス化効率最適化の推算などに必要なデータとなる。

3.4 粒度分布

篩い分けによる粒度分布及び0.5 mm以下の粒子の粒度分布結果を表3及び図2に示す。

表3に示すように試料には、0.5 mm以上の粒径のものが、約30%含有されていた。粒径の大きなものが装置内に入ると、管閉塞を起こす危険性があるので、この点を考慮し管径を設定し、必要に応じて試料の液状化などを検討する必要がある。

次に、図2に示すように粒径0.5 mm以下の粒子では、中央値はおおよそ100 μm付近であった。ある程度の大きさになれば粒径はガス化効率に影響すると考えられるが、この場合大きな影響はないものと考えられる。

3.5 沈降性試験

水素発酵残渣をビーカーに入れ、静置後、試料上部及び下部から吸い取った試料の含水率を測定した結果、上部90.8%、下部90.9%となった。この結果より、試料に沈殿は殆ど起こらないことが確認でき、粘度測定に濃度勾配による影響が無いことが確認できた。また、実証試験機設計において、試料受槽における攪拌（試料を均一に装置内に導入するために必要）は、激しく行う必要のないことが予想できる。

表3 オカラ水素発酵残渣粒度分布（篩い分け）

	重量 (dry-wt%)
1.2mm以上	8.8
0.5~1.2mm	20.6
0.5mm以下	70.6

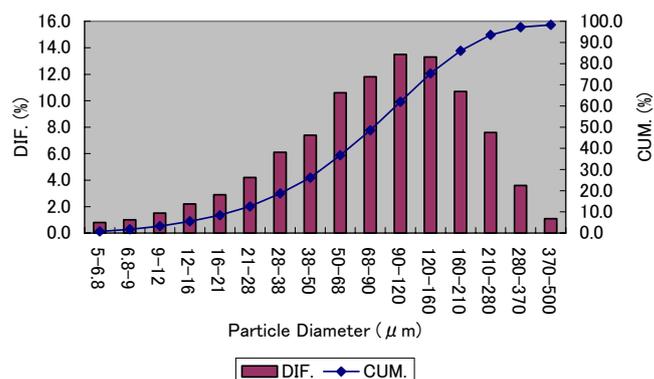


図2 粒子(0.5mm以下)の粒度分布

3.6 粘度測定

粘度測定は付属のローターNo. 3を用い各温度でローター一回転速度を順次変えて測定を行った。この際、回転速度により粘度の数値が変化した。このことから、試料は非ニュートン流体であり、図3に示すように測定値（試料温度30℃、ローター回転速度6 rpm）が時間と共に減少することからチキソトロピー流体であることが確認できた。

次に、図4に試料温度30℃の場合のみかけ粘度の変化を示す。みかけ粘度は、回転数の増加に伴い、低下した。この傾向は、他の温度条件の場合も同様であった。但し、ローターの回転速度は、変換係数 f ($f = 0.248 \text{ s}^{-1} \text{ rpm}^{-1}$) を使用して、ずり速度に変換した(ずり速度 (s^{-1}) = $f \times$ 回転速度 (rpm))。ずり速度とみかけ粘度の相関式は、下式で表され、各温度条件での実験データをよく再現するように係数a、bを最小自乗法により決定した。

$$\mu_{app} = a(du/dy)^b \quad (1)$$

μ_{app} ; みかけ粘度, (du/dy); ずり速度

ここで、ずり速度とは、ずり変形の時間的変化を表す速度勾配で、ずり方向の距離 (dy) 当たりの速度変化 (du) で表される。

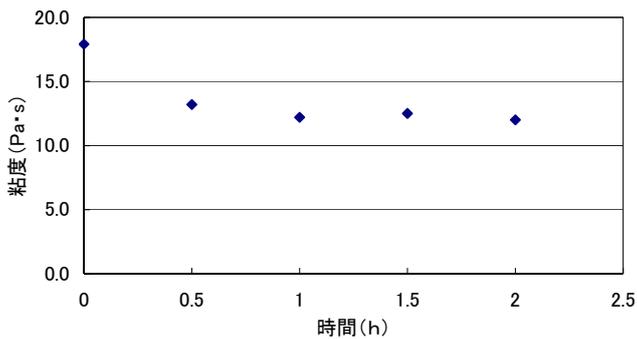


図3 粘度の経時変化

表4にその結果を示す。その結果、求めた相関式の係数に温度によって大きな差がないことから、試料は、この温度範囲においては、粘性に大きな変化を生じないということが確認できた。また、図5に試料温度30°Cで決定した相関式による推算値と、実測値の関係を示す。これによると、推算値は実験値と近い値を示しており、相関式はみかけ粘度をよく表せていることが確認できた。他の温度条件でも同様の傾向であった。

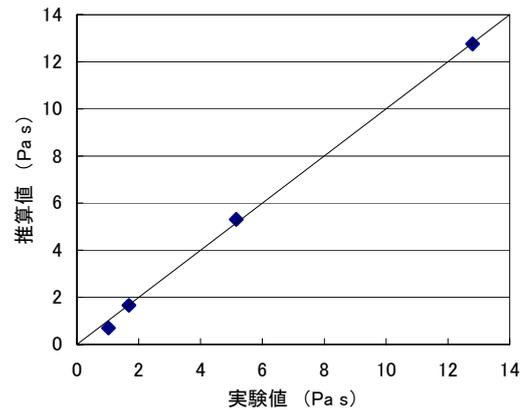


図5 みかけ粘度の実測値と推算値の相関 (30°C)

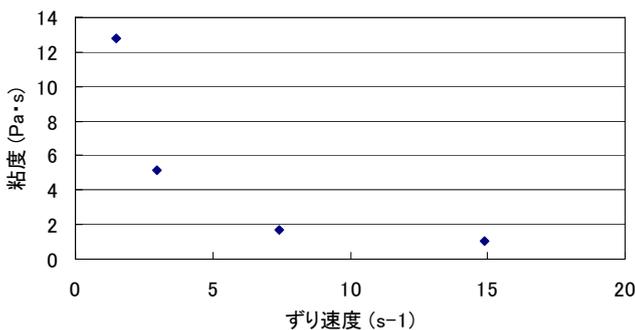


図4 ずり速度とみかけ粘度の関係 (30°C)

表4 決定した相関式係数

	a	b
20°C	24.00518	-1.50142
30°C	21.09574	-1.26585
40°C	21.35638	-1.28124
50°C	24.64923	-1.24686

4 結 言

本年度は、難分解物である食物繊維を多く含有するオカラ水素発酵残渣を試料として、試料の物性把握などの分析を行い、超臨界ガス化装置の設計・作製に必要なデータの収集を行った。来年度は、上述の試料の分析結果及び広島大学で行われたベンチスケールでの試料のガス化実験結果を基に、実証試験機を作製し、実証試験を行う。また、実際の食品廃棄物の水素発酵残渣についても、物性・ガス化特性を把握する実験を行い、実証試験に必要なデータの収集を行う予定である。

文 献

- 1)野口他：日本エネルギー学会誌，「触媒懸濁バイオマスをスラリーの流動性検討」(2007)
- 2)加藤他：日本エネルギー学会誌，「キャベツをモデル化合物として用いた超臨界水ガス化の前処理としてのバイオマスの水熱液状化に関する研究」(2003)

