

水熱プロセスによる資源化技術の研究

平生 進吾

A Study of Recycling Technique by Hydrothermal Process

Shingo Hirao

精米残渣や家庭から排出される排水（例えば米のとぎ汁など）などを対象として水熱プロセスによる資源化可能性を検討した。その結果、米のとぎ汁については、糖質で 90%以上の分解率を達成でき、僅かながらであるが水素が発生することが確認された。一方、下水汚泥については、水素やメタンなどの燃料ガスの発生は確認されなかったが、共存している有機物などの分解によりいくらか透明な水となった。

はじめに

名古屋市では廃棄物の減量を推進しているところであり、地球温暖化対策やエネルギー問題対策の一つとしてバイオマスエネルギーの導入について検討を行っている。本研究では、食品・農産廃棄物、下水汚泥等の含水系バイオマスに対して、廃棄物の減量化及びエネルギー・資源回収などの技術開発を目的として、効果的な廃棄物の減量化や化石燃料に依存しないエネルギーの有効利用を促進することで、低炭素都市の実現を目的としたものである。本研究は、平成 21 年度から 25 年度にかけて名古屋大学エコトピア科学研究所と共同で行った「地域連携融合研究事業 含水バイオ廃棄物の循環型資源化」において、3 つの主要のテーマの一つである「水熱プロセスによる資源化技術の研究」において実施したものである。バイオマスとして精米残渣や家庭から排出される排水（例えば米のとぎ汁など）などを対象とし、水熱プロセス（水熱反応）による廃棄物の減量化及び資源化の可能性を検討した。一般的に、水は高温高压にすると亜臨界を経て臨界点（ 374°C 、 218atm ）以降は超臨界状態となる。この亜臨界域において、水の性質として溶解性が増す上に加水分解反応が促進されることがわかっている。加えて、高温高压状態であることから反応速度が増大する。このときの反応は水熱反応と呼ばれている。本研究では、この水熱反応を利用して糖質を含む食品残渣中の有機物の分解を行うと同時に燃料ガスを回収してエネルギー回収を行うことを目的とした。なお、本研究の実施に当たり、名古屋大学エコトピア科学研究所には情報、装置共同利用提供などの協力を頂いた。

方法

1 試料

反応条件の最適化を図るためにグルコース標準水溶液を調製した。また、糖質を多く含む排水を想定して、小麦・馬鈴薯・サツマイモ・トウモロコシでんぷんの懸濁水を調製した。さらに、実際の排水として、米のとぎ汁を用意した。

また、山崎汚泥処理場の下水汚泥水を試験に供した。

2 水熱反応条件

試料水もしくは試験液 5 mL を図 1 のバッチ式反応セル（容積：約 10 mL、SUS316、1/2"チューブ）に入れ、蓋をして密閉する。図 2 のソルトバスに入れて所定の時間まで水熱反応を行う。反応後は、反応セルを取り出し、流水で冷却を行う。冷却後、開封して中の液を取り出し、試験液とする。

生成ガス測定を行う場合、図 3 に示した吹き出し口とそれの開閉を行うバルブを付けた蓋を用いる。冷却後、ガスを採取できるテトラバックでガスのみを採取する。



図 1 バッチ式反応セル



図2 ソルトバス（上段：非加熱時，下段：加熱時）



図3 ガス採取用吹き出し口及びバルブ

3 分析条件

でんぷん懸濁水などの糖質を含む試料水もしくは試験液に対しては、図4に示したフェノール硫酸法により糖質量の定量を行った。また、ガス測定では、図5に示したガスクロマトグラフ-熱伝導度検出器（GC/TCD）にテトラバッグから0.2 mLをシリンジで採取した試料を注入し、無機ガス（メタン： CH_4 ，水素： H_2 ，一酸化炭素： CO ，エタン： C_2H_6 ，エチレン： C_2H_4 ，プロパン： C_3H_8 ）の定量を行った。測定条件を表1に示す。さらに、全有機炭素量（TOC）の計測には、全有機炭素計（Shimadzu TOC-V_{CPH}）を用いた。

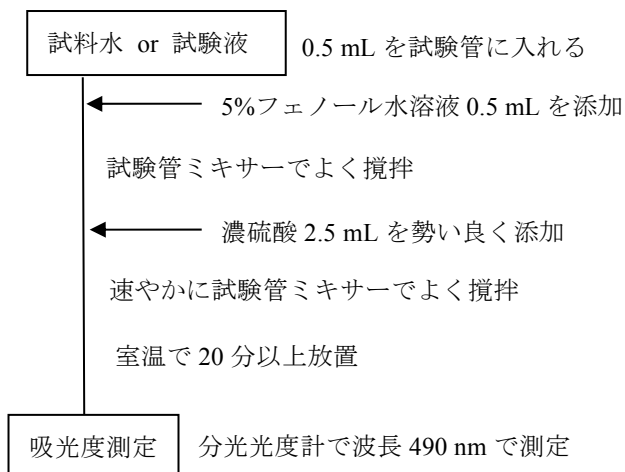


図4 フェノール硫酸法による糖質の定量



図5 GC/TCD

表1 GC/TCD 測定条件

GC/ECD	Shimadzu GC-14B
分離カラム	パッキドカラム モレキュラーシーブ 13X-S SUS 2m×3mm I. D.
キャリアガス	アルゴン
流量	40 mL/min
カラム温度	40℃
注入量	0.2 mL
注入口温度	130℃
検出器温度	130℃

結果及び考察

1 水熱反応条件の検討

グルコース標準水溶液を用いて、水熱反応の条件検討を行った。その結果、反応温度が 200℃の場合、反応時間を 10 分から 30 分間で変化させたが、糖質の分解率が 20%以下であった。一方、300℃で反応を行うことで糖質の 90%程度が分解したことがわかった。また、反応時間を 10 分から 30 分間で変化させたが、分解率はほとんど差がなかった。以上から、水熱反応を 300℃、10 分間で行うこととした。

2 各種でんぷんの水熱反応

小麦・馬鈴薯・サツマイモ・トウモロコシでんぷんを 50~70 mg 量り採り、5 mL の水での懸濁水を調製し、水熱反応を行った。そのときの懸濁水の様子を図 6 に、結果を表 2 に示す。図 6 に示すように、はじめ白濁していた液が、水熱反応後には茶色に着色して底にすすが沈降しているが、透明な液となった。また、反応前後の糖質量を計測した結果、いずれのでんぷん試料においても 70~80%の糖質の分解が認められた。それとともに二酸化炭素（ CO_2 ）及び水素（ H_2 ）の生成が確認された。但し、メタンやエタンなどの燃料ガスの生成は確認できなかった。今回発生が確認された水素ガスについては僅かな量であるが、糖質の分解と同時に燃料ガスとしてエネルギーを回収できた。

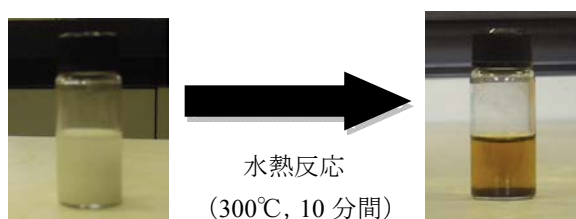


図 6 反応前後の懸濁水の様子

表 2 でんぷん懸濁水の水熱反応の結果

	分解率 (%)	試料量 (mg)	ガス発生量(mg)	
			CO_2	H_2
小麦でんぷん	79.7	64.0	28.3	0.03
馬鈴薯でんぷん	81.9	70.0	21.0	0.04
サツマイモでんぷん	74.9	54.0	17.7	0.14
トウモロコシでんぷん	72.0	55.2	25.7	0.04

3 家庭排水の水熱反応

実際に家庭から排出されることが予想される米のとぎ汁を試料として水熱反応を行った。各種でんぷん懸濁水と同様に、初め白濁していた液が反応後は透明な液となった。また、そのときの糖質の分解率は 90%前後であった。しかしながら、発生ガスについては、二酸化炭素の生成は確認されたが、水素の発生は確認できなかった。さらに、水熱反応温度を 350℃に上げたものの同様に燃料ガスの生成は認められなかった。米でんぷんは、小麦やサツマイモなどのでんぷんよりも分子量が非常に大きいアミロペクチンが多く含むことが知られており、水熱反応が糖質の分解に限定され、水素ガスなどの生成に及ばなかったと考えられる。

4 下水汚泥の水熱反応

污泥処理場などで発生する下水汚泥を試料として水熱反応を行った。そのときの液の様子を図 7 に示す。

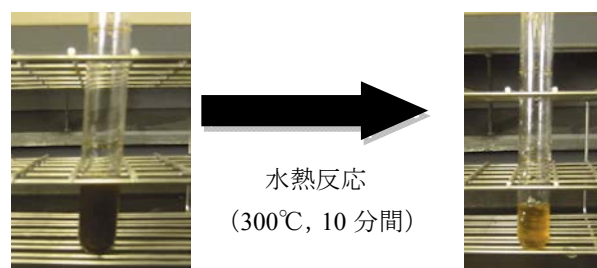


図 7 反応前後の下水汚泥の様子

図 7 に示すように、はじめほぼ真黒の状態であったものが、水熱反応後ではいくらか茶色に着色しているものの幾分透明な状態になったことがわかった。さらに、反応前後の液体中の全有機炭素濃度を表 3 に示す。

表 3 下水汚泥の水熱反応の結果

	全有機炭素濃度 (g/L)		有機物分解率 (%)
	水熱反応前	水熱反応後	
下水汚泥	3.53	1.19	66.3

存在する有機物がすべて糖質のみで形成されていたでんぷん水などとは異なり、下水汚泥は様々な有機物を含むことから分解率はやや低い結果となった。また、ガスの採取を試みたが、水素ガスをはじめメタンなどの燃料ガスの生成は認められなかった。

まとめ

でんぷんの懸濁水を水熱処理することで糖質の分解と共に燃料ガスの回収が可能であることがわかった。一方で、家庭から排出される排水を想定した米のとぎ汁に同様な処理を施したところ、糖質の分解はかなり達成されたものの燃料ガスの生成は認められなかった。

さらに、下水汚泥に対して水熱反応を行ったところ、汚泥中の60%程度の有機物が分解していることがわかった。また、燃料ガスの生成は認められなかった。このことから、多種多様な有機物だけでなく、金属などの無機物も混在する下水汚泥の分解処理の手法として利用できる可能性が一部認められたものの、エネルギー回収技術の確立にはいたらなかった。

文 献

- 1) 川本克也：廃棄物系バイオマスからの次世代エネルギー回収技術，化学物質と環境，**97**，13-15 (2009)
- 2) 安達修二：亜臨界流体の特徴と利用，化学と生物，**47**(10)，697-702 (2009)