

研究論文

厨芥を対象とした熱化学的変換の基礎的研究

Basic Study on Thermochemical Conversion for Food Wastes

田中正昭*・尾崎 仁*・守富 寛**

Masaaki Tanaka

Hitoshi Ozaki

Hiroshi Moritomi

(原稿受付日2005年10月5日, 受理日2005年12月16日)

Abstract

In order to reduce carbon dioxide emission, one of the effective methods is to generate energy from food wastes (kitchen garbage). As typical technology, gasification using high temperature steam is very attractive. This study aims to clarify the behavior to produce thermochemically fuel gas such as hydrogen from food wastes. Consequently the following conclusions were obtained:

First, on the base of dry samples, food wastes and wood chips showed the similar gas production behavior, and the volumes of both gases were also almost equal.

Second, under the steam condition, the hydrogen concentration was higher, and the volume increased. These trends were more remarkable for food wastes than for wood chips.

Third, using ash which was contained in food wastes was effective to generate more hydrogen, and the peak temperature of hydrogen production shifted lower.

These results suggest that food wastes to be dried with less energy are valuable as gasification (thermochemical conversion) fuel. Also, ash functions as catalysts during gasification can be expected.

1. はじめに

二酸化炭素排出抑制を目的として、様々な取り組みが行われている。その一つとして、食品廃棄物の堆肥化リサイクルが挙げられる。しかし、店舗や家庭から排出される厨芥においては、その性状の不安定さから堆肥化利用が遅れているのが現状であり、これらはガス化溶融炉技術などにより燃料ガスを生成し、発電や熱源などへ利用することで汎用性の高いエネルギーとしてリサイクルする取り組みが行われている。このような施設は大規模集約型施設がほとんどであり、エネルギー需要場所からは遠隔地に立地していることが多く、輸送コストの問題¹⁾やエネルギー搬送経路でのロス(利用率低下)が指摘されている。

これらの課題解決策の一つである小型分散型のエネルギー化技術としては、燃料ガスからの発電や熱利用は小型のガスエンジンや燃料電池として実用化レベルであるが、燃料ガス生成に関する小型技術は確立されていない。そこで、燃料ガス生成の小型化技術として、高速処理が可能な熱化学的変換に着目した。

しかしながら、熱化学的変換を用いた研究例としては、

木質などの低含水物を対象とした場合が主であり、厨芥などの高含水物については、生物化学的変換が主流で、熱化学的変換に関する研究事例はほとんどない。これは、木質と共通するタール分解処理に加えて、高含水における効率向上といった課題が大きな弊害となっていると思われる。

これらの問題の中でもタール処理に関するものとしては、バイオマス由来のカリウム塩が石炭チャーのガス化触媒として活性があるとの研究報告²⁾や、木炭のガス化時の触媒として、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 等のアルカリ金属塩に活性があるとの研究報告がある³⁾。

そこで、厨芥の平均的な食品ゴミ成分として報告されている標準生ゴミ(Food)⁴⁾と木屑(Wood)の灰分を分析した。表1に示した原料中のアルカリ成分含有量から明らかに、厨芥は木屑に比してアルカリ成分を多く含むことから、ガス化時のガス生成促進効果が期待でき、タール生成を軽減できる可能性があると考えられる。

このようなことから、厨芥に特化した熱化学的変換時の基本特性およびガス化残留物における揮発物質(タールなど)の分解効果の可能性について明らかにすることで、厨

表1 原料中のアルカリ成分含有量

	Food	Wood
Na (mg/kg-wet)	4010	910
K (mg/kg-wet)	2595	870
Mg (mg/kg-wet)	202	1000
Ca (mg/kg-wet)	6232	230

*松下電器産業(株)松下ホームアプライアンス社技術本部

冷機研究所主任技師

〒525-8555 滋賀県草津市野路東2-3-1-2

**岐阜大学大学院工学研究科環境エネルギーシステム専攻教授

〒501-1193 岐阜市柳戸1-1

芥を対象とした熱化学的変換におけるエネルギー化（燃料ガス生成）の可能性に加えて、ガス化の残留物（灰分）の有効利用の可能性について検討した。

2. 実験方法

2.1 実験サンプル

評価に用いた食品は、厨芥を模擬したものであり、平均的な食品ゴミ成分として報告されている標準生ゴミ⁴⁾の組成を参考に調合し、市販の乾燥式生ゴミ処理機（松下電器産業製MS-N339）で約90分間乾燥処理したものを使用した。

また、木屑は、厨芥の比較対象として、市販の櫛を使用し、組成に大差のないものを使用している。

サンプル主成分の分析結果を表2に示す。

表2 サンプルの主成分の分析結果

Component		Food	Wood	
Moisture	wt%	77.2	11.5	
Solid	wt%	22.8	88.5	
Dry-base	C	wt%	43.7	45.3
	H	wt%	6.9	6.6
	O	wt%	36.4	47.4
	N	wt%	3.6	<0.01
	S	wt%	0.1	<0.01
	Cl	wt%	0.9	0.1
	Ash	wt%	8.4	0.6
	Higher Heating Value	kJ/kg-dry	19,119	17,926
	Lower Heating Value	kJ/kg-dry	17,552	16,442

2.2 実験装置と方法

図1に示した実験装置を用い、熱重量分析とガス分析を行った。

サンプルの雰囲気温度は、常温から470Kまで昇温後に、470Kで約20min保持してサンプル中の水分を完全に蒸発させた後、所定の昇温速度で1073Kまで昇温させ、1073Kで30min保持した。サンプルの雰囲気ガス条件は、ヘリウムガスを約200ml/min流通する熱分解条件(Pyrolysis)と、ヘリウムガス200ml/minに水蒸気約200g/hを混合する水蒸気ガス化条件(Gasification)で実施し、水蒸気ガス化条件における水蒸気は、約470Kまで加熱した過熱蒸気を、470Kで20min保持している間に任意のタイミングで投入した。

ガス分析のヘリウムガスの定量供給にはマスフローコントローラーを用い、供給量は湿式ガスメーターで実験開始前に毎回検量を実施している。水蒸気定量供給は定量ポンプにより水をボイラーへ定量供給して行った。

熱重量分析は、雰囲気条件を変化させた場合の昇温過程において、スプリングの上下方向の移動量を重量変化量に変換し、初期サンプル重量を1とした場合の残存量割合を

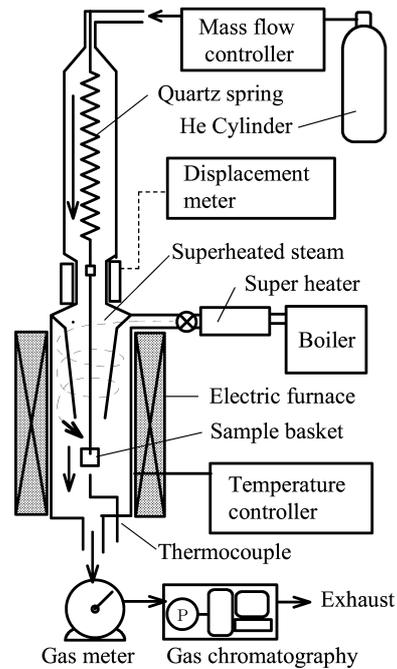


図1 実験装置

残存率 (relative mass) として表している。

ガス分析は、熱重量分析時に排出されるガスから水蒸気を除去した後、ガスクロマトグラフ分析器 (VARIAN製 CP-4900, Molsieve5A, PoraBOND Q) を用いて、ヘリウム、水素、メタン、エチレン、窒素を対象に行った。ヘリウムは図1の装置内へ供給しているキャリアガスであり、マスフローで一定供給している200ml/minを基準として、ヘリウムとその他のガス成分との濃度比から、その他のガス成分のガス量を算出するために分析した。なお、窒素分析は実験途中で外部からの空気侵入がないことを確認するためにを行った。

また、各成分のガス量は含水成分を差し引いたドライベースの単位重量当たりの量としている。

3. 実験結果

3.1 基本特性

3.1.1 基本特性の熱重量分析

初期サンプル重量として投入した40mgを1とした場合の基本的な熱重量分析結果を図2に、含水率差を除くために乾燥終了後と考えられる昇温直前の470Kでの重量を1とした場合のドライベースの熱重量分析結果を図3に示す。

470Kの20min保持の間で、各条件ともに重量減少しているのは水分の蒸発である乾燥領域、550K以上での急激な重量減少は熱分解ガスやタールなどの揮発物質が発生する熱分解領域であると考えられる。その後に緩慢な減量が見受けられる緩慢領域を経て、水蒸気ガス化条件だけに約1000Kからのさらなる急激な重量減少が現れる。これは水性ガス化反応などの水蒸気と炭素との反応により水素が生成され

る水性ガス化領域であると推察される。最終的に、食品、木屑ともに水蒸気ガス化条件では、実験時間内にほぼ全量の炭素分がガス化されていると考えられる。

含水分の差を除いて、食品と木屑を比較すると、熱分解条件では、木屑の重量減少の方が大きく、揮発物質の発生が多いことがわかる。熱分解後の残留物は、灰分の多いことを考慮しても食品の方が多く。つまり、食品は残留炭素が多く、ガス生成増加には残留炭素のガス化が必要となると考えられる。

また、熱分解領域の終点において、温度は木屑が670K、食品が750Kであり、残存率は木屑の方が小さいことから、熱分解領域における重量減少は木屑の方が速く、揮発物質を多量に発生させることがわかる。このことから、木屑の方が低沸点成分の揮発物質が多く、改質が容易であると考えられる。

水蒸気ガス化条件において、熱分解領域の食品と木屑の比較では、熱分解条件と同様の現象があらわれており、木屑の減量率の方が大きく、揮発物質が多い。しかしながら、この領域における食品は、熱分解条件に比べ水蒸気ガス化条件での減量率の増加割合の方が大きく、水蒸気により揮発物質の発生が促進されている。

水性ガス化領域では、その減量率の傾きから、木屑に対して食品の方が反応速度が速く、ガス化し易いと考えられる。

3.1.2 ガス分析からみた基本特性

水素生成挙動を図4に、メタン生成挙動を図5に、エチレン生成挙動を図6に示し、各分析ガスの実験終了までの全発生ガス量を積算ガス量として図7に、図7の積算ガスのガス濃度を図8に、1000K到達時の積算ガス量を図9に示す。何れも各サンプルの乾燥後の単位重量 (g-dry) で表現している。

各ガスの発生挙動については、熱分解条件および水蒸気ガス化条件ともに木屑と食品とで大差はない。

図7より、トータルの水素ガス生成量は、食品に比して木屑の方が熱分解条件で約25%、水蒸気ガス化条件で約12%高く、熱分解条件に比べ水蒸気ガス化条件で、食品と木屑との水素ガス生成量の差が小さく、水素ガス生成に関

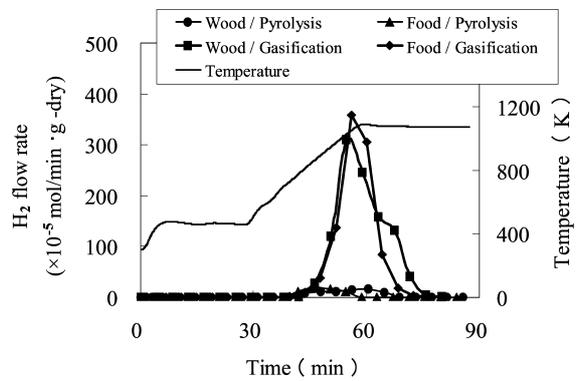


図4 水素生成挙動

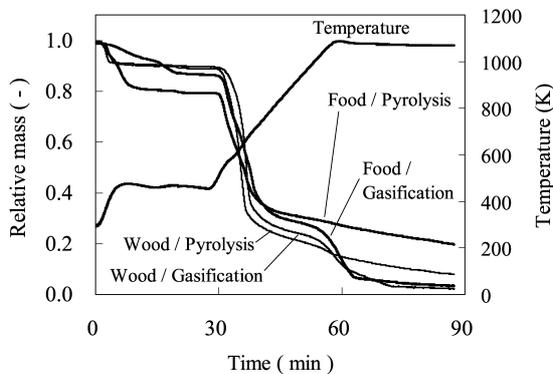


図2 基本的な熱重量分析結果

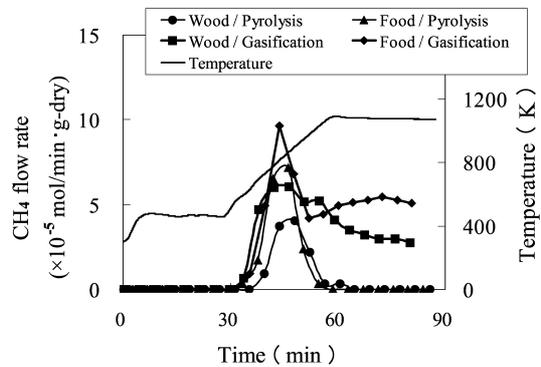


図5 メタン生成挙動

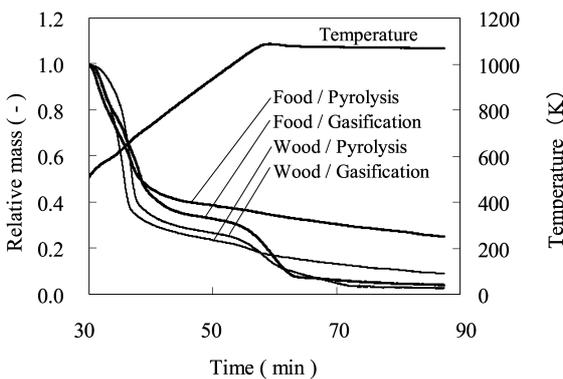


図3 ドライバースの熱重量分析

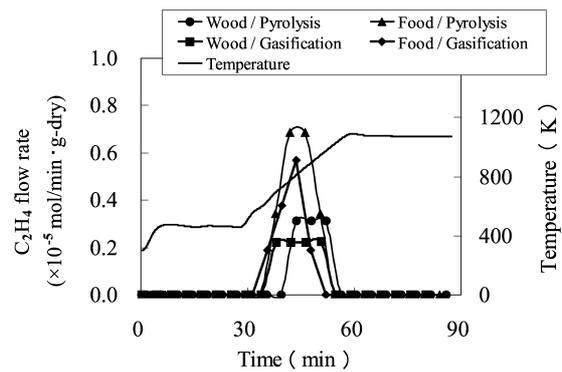


図6 エチレン生成挙動

しては、食品の方が水蒸気の影響を受けやすいと考えられる。また、積算ガス発熱量を算出すると、熱分解条件で食品が10%高く、水蒸気条件では同等であり、食品はカロリーの高い炭化水素の影響が現れている。この時の冷ガス効率（積算ガスの総発熱量を投入したサンプルの低位発熱量で除した値）は、熱分解条件で木屑と食品ともに約10%であったのが、水蒸気ガス化条件では木屑で90%、食品で80%と非常に高く、残留炭素と水蒸気の反応による水素生成によるものと推察される。

生成ガス濃度は、水蒸気ガス化条件で水素濃度が高く、

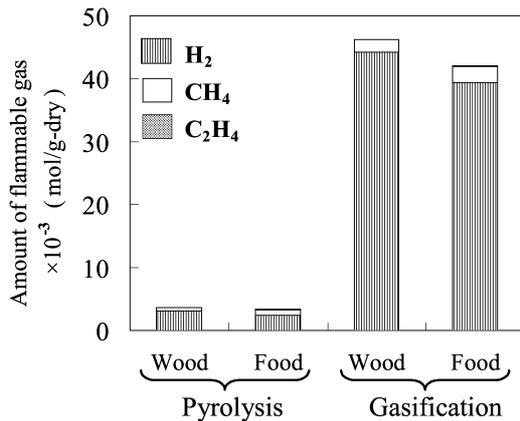


図7 積算ガス量

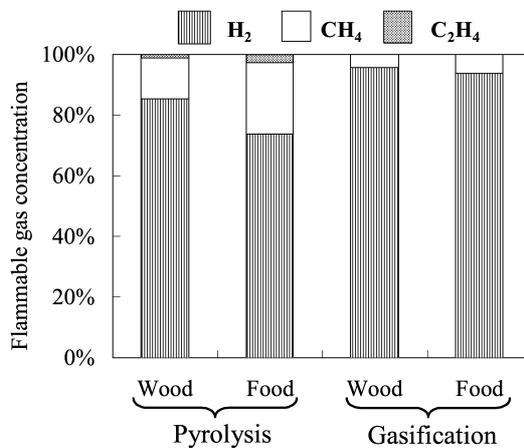


図8 ガス濃度

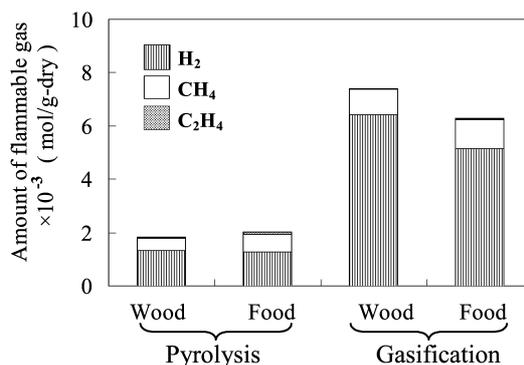


図9 1000K到達時の積算ガス量

この影響は食品で顕著である。

また、熱分解条件に比して水蒸気ガス化条件では、昇温に伴う単位時間当たりのガス生成量ピークと積算ガス量が、エチレンについては低下しているのに対し、メタンでは増加しており、先に述べた水素生成の状況から、炭化水素が水蒸気で改質されていることが伺える。

また、熱分解条件時の熱重量分析結果における残留物を炭素とし、この炭素の発熱量と積算ガスの全発熱量との和を原料サンプルの低位発熱量から差し引いた発熱量分がタールや一酸化炭素などの未特定揮発物質（可燃性）が保有する発熱量と仮定すると、木屑と食品ともに原料が保有する発熱量の約90%が未特定揮発物質として排出されていることになる（外部からの投入熱量を未考慮）。

図9の水蒸気ガス化領域に入る1000Kまでの積算ガス量より、水蒸気ガス化条件は熱分解条件に比して、水素量は木屑で5倍、食品で4倍である。また、積算ガス量から発熱量を算出すると、木屑で3.2倍、食品で2.5倍となっており、熱分解が主体と考えられる1000Kまでは、木屑の方が食品に比べ水蒸気の影響を受けやすく、先に述べたように木屑の揮発物質の方が改質による低分子化が容易と考えられる。ここで、原料中の水素原子全てが水素分子として揮発し、炭素 1 mol から水素 2 mol が生成される反応を仮定し、原料中の炭素が全て水蒸気と反応とした場合の水素生成量に対して、熱分解領域で生成された水素は約10%、水蒸気ガス化領域では約40%であり、未だ50%が不足していることになる。したがって可燃性ガス生成にはタールなどの未特定揮発物質の改質が必要不可欠である。

3.2 灰分効果

3.2.1 灰分利用時の熱重量分析

ガス化残留物の効果的な有効利用を目的に、次のような比較を行った。食品を水蒸気ガス条件にてガス化した後の残留物（灰分）を食品からの揮発物質が流通するように食品の上に積層した灰分積層時（単純積層型固定層：Ash laminate）および食品中に混ぜ込んだ灰分混合時（混合型固定層：Ash mix）を、食品のみの灰分なし（food only）と比較した。ガス雰囲気は水蒸気である。

図10に、利用する灰分の影響を把握するために行った灰分の熱重量分析結果を示す。条件としては、水蒸気ガス化条件（H₂O carrier）と、ヘリウムの代わりに二酸化炭素ガスを200ml/minとし、これに水蒸気200g/hを混合した二酸化炭素条件（CO₂ carrier）である。明らかに水蒸気ガス化条件では850K付近で灰重量が減少するのに対し、二酸化炭素条件ではカルシウムなどの炭酸化にともない重量増加している。図11には、図10での水蒸気ガス化条件における灰分減量分を考慮した灰分利用時の食品熱重量分析結果を示す。なお、図11は食品の乾燥が終了した470K時を1とし

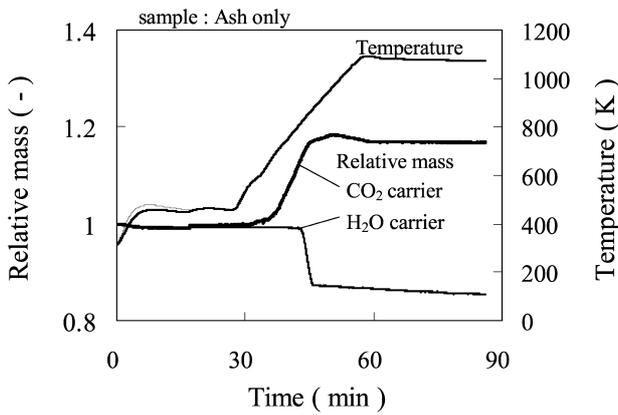


図10 灰分の熱重量分析

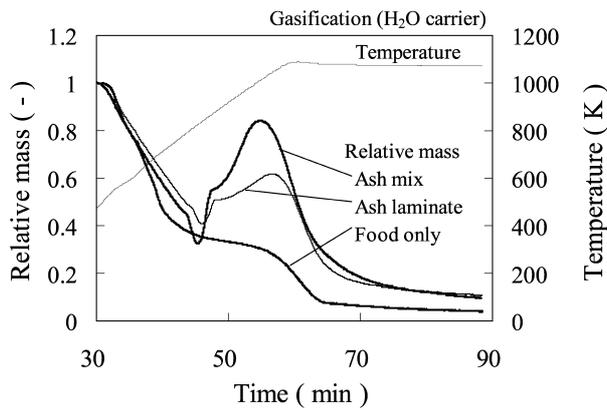


図11 灰分利用時の食品熱重量分析

た結果であり、灰分の重量は含まれていない。

灰分積層と灰分混合は灰分なしに比して実験終了時の残留量が同程度に多く、揮発物質の一部を捕捉していることがわかる。

また、灰分積層および灰分混合時の800Kまでの減量速度の低下は揮発物質の捕捉によると考えられ、800Kから1000Kの間での重量増加は雰囲気中の水蒸気からの重量増加であり、図10の二酸化炭素条件時の灰分の熱重量分析結果から、灰分中のカルシウム化合物が、揮発物質と水蒸気が反応して生成された二酸化炭素により炭酸カルシウムとなったためと考えられる。また、1000K以降の急激な減量は、水性ガス化反応による食品の減少に加えて、先に生成された炭酸カルシウムから二酸化炭素が発生するために起こったと推察される。これは、次に示すガス分析結果にて考察する。

3.2.2 灰分利用時のガス分析

図12に灰分利用時の水素生成挙動を示し、図13に灰分利用時の積算ガス量、図14に積算ガスの灰分利用時のガス濃度を示す。なお、灰分からは、分析しているガスの生成はないことを確認済みである。

水素生成挙動から、発生ピークが灰分なしから、灰分積層、灰分混合と低温側へシフトしているのがわかる。これは、灰分の触媒的効果と推察される。また、水性ガス化反

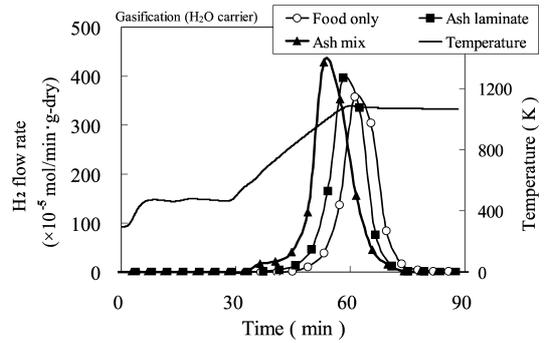


図12 灰分利用時の水素生成挙動

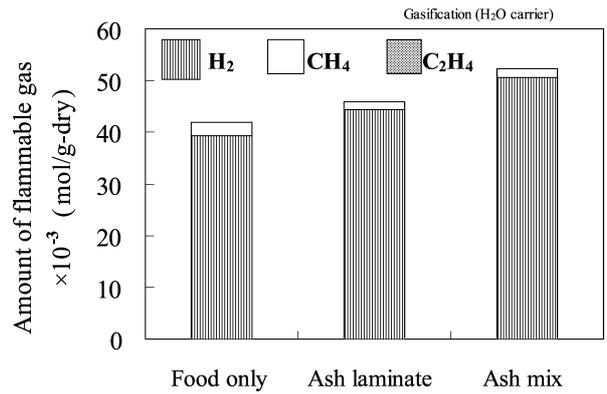


図13 灰分利用時の積算ガス量

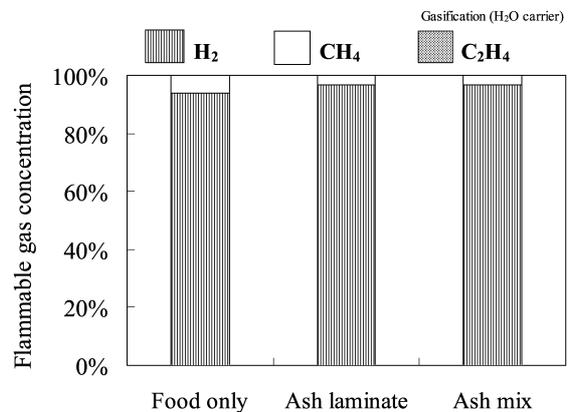


図14 灰分利用時のガス濃度

応や揮発物質改質反応による発生と考えられるピーク位置が、先に述べた熱重量分析時の重量増加ピークと類似する。このことから、先に述べた熱重量分析結果における1000K以降の急激な減量は、食品減量以外に、各反応により水素生成と同時に発生する二酸化炭素が水素生成の減少とともに減少し、雰囲気中の二酸化炭素濃度が低下して炭酸カルシウムから二酸化炭素が発生し始めたためと推察される。

積算ガス量は、灰分なしに比して、灰分積層で10%、灰分混合で20%と増加し、ガス濃度においても水素リッチとなっていることがわかる。この結果から、灰分が一部の揮発物質の低分子化に寄与し、接触させることでさらにその効果が促進されると考えられる。

4. おわりに

二酸化炭素排出抑制を目的に、リサイクルが低迷している食品廃棄物（厨芥）の利用拡大策の一案となる熱化学的変換において、模擬食品サンプルを用いた場合の燃料ガス生成の検討を行った。結果は以下の通りである。

- (1) 食品は固形分ベースではガスの生成挙動、生成量ともに木屑と同等である。
- (2) 水蒸気雰囲気では、水素生成量が増加し、水素濃度が高濃度となる。特に、食品では水素濃度増加が顕著である。
- (3) 食品由来の灰分を利用することで、水素ガス発生ピークが低温側へシフトし、生成ガス量が増加し、水素が高濃度化する。

以上より、食品廃棄物は、水分を除けば、熱化学的変換による燃料ガス生成の原料として有望であり、低エネルギー乾燥技術との融合（廃熱利用乾燥など）、水分の有効利用（水蒸気ガス用のガス化剤として利用など）、揮発水分の熱

回収などにより、エネルギー化の可能性が示された。また、厨芥のガス化残留物である灰分がガス化時の揮発物質（タールなど）の分解に寄与し、ガス生成を促進する働きがあり有効利用が可能であることが示唆された。

なお、本研究は、平成16年度の環境省の二酸化炭素排出抑制対策に係る温暖化対策市場化直結技術開発事業で実施した研究開発の一部である。

参考文献

- 1) 朴 桂林, 浜井満彦, 近藤元博, 板谷義紀, 森 滋勝; 噴流層による有機廃棄物の高温ガス変換技術の研究開発, 日本エネルギー学会誌, 82-9 (2003), 671-678.
- 2) Robert C. Brown, Qin Liu, Glenn Norton; Catalytic Effects Observed during the Co-gasification of Coal and Switchgrass, Biomass and Bioenergy, 18 (2000), 499-5066.
- 3) Zhitian Li, Richard Capart, Maurice Gelus; Study of Catalytic Effects of Alkali Metal Salts in the Gasification of Charcoal, Biomass Energy Ind, 2 (1990), 760-764.
- 4) 守屋 好文, 中野 幸一, 鈴木 忠視; 生ゴミ臭の性状とその脱臭技術, 第14回におい環境学会講演論文集, (2001), 100-101.

公 募 平成18年度産業技術研究助成事業 第2回公募について

〔募集する研究分野〕 ①ライフサイエンス分野, ②情報通信分野, ③環境分野, ④ナノテクノロジー・材料分野,
⑤製造技術分野, ⑥エネルギー分野, ⑦革新的融合分野, ⑧産業技術に関する社会科学分野,
⑨産技助成インターナショナル分野

〔助成金額〕 1件につき1,000万円から5,000万円

〔公募期間〕 平成18年6月末から7月末(予定)

〔問い合わせ先〕 独新エネルギー・産業技術総合開発機構 研究開発推進部 研究助成グループ 担当: 日高, 福井

TEL: 044-520-5174 FAX: 044-520-5178 E-mail: sangi-182@nedo.go.jp

詳しくは、次のホームページをご覧ください。 <http://www.nedo.go.jp/itd/teian/index.html>