

平成22年度次世代循環型社会形成推進技術基盤整備事業補助金
技術開発報告書（概要版）

事業名：水熱ガス化プロセスによる工場廃水の処理・燃料ガス製造技術の開発
(J2203)

分野名：3R・エネルギー回収の高度化技術

事業者名：大阪ガス株式会社

補助金交付額：37,117,000円

1. 技術開発者名

1-1 代表技術開発者（照会先）

- ・住所 大阪府大阪市此花区西島 5-11-61
- ・所属名・職名 大阪ガス株式会社 エンジニアリング部
ECO エネルギーチーム 副課長
- ・氏名 松本 信行
- ・電話番号/FAX 番号 06-6465-2010 / 06-6465-2039
- ・E-mail nobmatsu@osakagas.co.jp

1-2 共同技術開発者

- ・住所 東京都中央区新川 2-12-15
- ・所属名・職名 月島環境エンジニアリング株式会社 プロポーザル本部
プロセス設計第二部 審議役
- ・氏名 安達 太起夫
- ・電話番号/FAX 番号 03-6386-3965 / 03-3537-8764
- ・E-mail adachi@tske.co.jp

2. 技術開発の目的と開発内容

2-1 技術開発の目的と達成すべき目標

2-1-1 目的

水熱ガス化技術は、300℃、10MPaG程度の液相で触媒を用いて有機物をガス化する技術である。有機物を含む廃水の処理に適用することにより、メタン等の有用なガスを回収するとともに、処理にともなって排出される炭酸ガスを、従来の焼却法に比べて大幅に削減することができる。

本事業においては、水熱ガス化技術の実証試験として、廃水処理量5.5m³/日のパイロットプラント（申請者および共同技術開発者の所有物）を廃水排出工場に設置し、実廃水を対象として連続処理試験を行うことにより、処理性能の安定性を確認するとともに、実規模のプラント設計に必要なエンジニアリングデータの取得を行う。

2-1-2 目標

表1：技術開発の目標と、データ取得・分析の項目・回数

データ取得・分析項目	回数・頻度	データ取得・分析項目	回数・頻度
目標1. 処理性能の検証		目標2. エンジニアリングデータの取得	
(1) 温度・圧力等の運転条件の安定性の確認 温度・圧力等の運転条件	常時	(1) 反応塔の圧力損失の確認 圧力計による常時監視	常時
(2) 処理水質の安定性の確認 TOC分析：①廃水 ②処理水 有機物成分分析：①廃水 ②処理水 無機物成分分析：①廃水 ②処理水	①適宜 ②常時 各2回 各2回	(2) 熱交換器性能の確認 温度・圧力・流量等の運転条件	適宜
(3) 生成ガスの量および組成の確認 ガス量測定・生成ガス ガス組成分析・生成ガス	常時 適宜	(3) 触媒活性の検証 各種分析：①使用前触媒 ②300h後触媒(5g/1g) 分析項目：産業型電子顕微鏡(SEM)による観察、BEI比表面積、水銀ポロシメータ分析、XRD分析、SEM分析、XPS分析、表面元素分析、断面カラーマッピング	各1回
(4) ダイオキシン類(DXNs)に関するデータ取得 ダイオキシン類の分析 ①生成ガス ②燃焼ガス ③処理水	各1回	(4) 材料健全性の検証 各種分析：300h後材料試験片 分析項目：外観検査、重量測定、浸透探傷試験、断面観察、元素分析	1回

本事業における目標と、各目標に対応するデータ取得・分析の項目・回数を、表 1 に示す。

2-2 開発内容

2-2-1 実証施設の規模と設置基数

廃水を排出する工場内に廃水処理量 5.5 m³/日規模のパイロットプラント(申請者および共同技術開発者の所有物)を 1 基設置した。パイロットプラントの概略フローを図 1 に示す。また、パイロットプラントの外観を図 2 に示す。

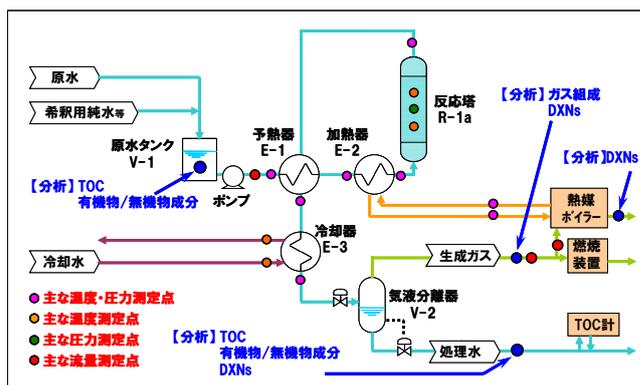


図 1 : パイロットプラント概略フロー



図 2 : パイロットプラント外観

2-2-2 処理対象廃棄物の種類

水熱ガス化技術は、有機物を含む廃水を処理対象とする。

2-2-3 試験条件

(1) 廃水供給量、TOC 濃度 :

廃水の原水を純水で希釈することにより、廃水供給量・TOC 濃度が異なる 8 条件において処理試験を行った。各条件につき表 2 に示す。

※TOC : 全有機炭素 (Total Organic Carbon の略)。水中の酸化され得る有機物の全量を炭素の量で表した水質指標の一つ。

(2) 運転温度、圧力 :

約 285 °C、約 10.8 MPaG (反応塔出口)

2-2-4 試験時間

約 300 時間

2-2-5 データ取得・分析の項目・回数

先述の表 1 に示した。

表 2 : 廃水の供給量、TOC 濃度

条件No.	処理前				
	液混合量 [kg/h]		廃水供給量 [kg/h]	希釈後原水割合 [%]	廃水TOC濃度 [mgC/L]
原水	純水				
条件1	78	0	78	100	25300
条件2	156	0	156	100	25300 ^{*1)}
条件3	156	80	236	66	16700 ^{*1)}
条件4	156	40	196	80	20300
条件5	39	80	119	33	6330
条件6	60	80	140	43	9380
条件7	80	80	160	50	12000
条件8	140	80	220	64	15400

*1) 条件2、3の廃水TOC濃度は条件1の廃水TOC濃度から算出した値。

3. 技術開発の成果

3-1 得られた知見

3-1-1 処理性能の検証

(1) 温度・圧力等の運転条件の安定性

本パイロットプラントにおける 300 時間を超える運転の中で、条件の変更に追従して安定的に制御が行われることが確認された。

(2) 処理水質の安定性

運転期間中に連続測定した処理水 TOC 濃度の経時変化を、処理前の原水 TOC 濃度のプロット、希釈後原水割合の変化と共に図 3 に示す。本パイロット設備により、TOC 濃度 6,330

～25,300 mgC/L の廃水を、処理水 TOC 濃度 100 mgC/L 程度以下で、約 300 時間にわたり連続的に安定して処理できることが確認できた。

(3) 生成ガスの量および組成

廃水の分解により得られた生成ガス量は、生成ガスの炭素源である廃水の濃度・流量の変化に応じて変化した。生成ガス組成は、廃水の濃度・流量の影響をあまり受けず、濃度や流量が変化しても安定して推移した。生成ガスの主要成分はメタンおよび炭酸ガスであり、それらの濃度はそれぞれ約 75 %および約 CO₂ が 25 %であった。生成ガスの発熱量(総発熱量)を計算すると約 31 MJ/Nm³となった。これは大阪ガスが供給する都市ガス(13A)の発熱量の約 70 %であり、一般的なボイラー等で利用することが可能である。今回の運転においても、生成ガスを熱媒ボイラーの燃料として利用できることを確認した。

(4) ダイオキシン類に関するデータ取得

本プロセスから排出される処理水、生成ガス、燃焼排ガス中に含まれるダイオキシン類を測定した結果を表3に示す。いずれも非常に低い値であることが分かった。なお、本プラントはダイオキシン類対策特別措置法の規制対象の設備ではないが、同法に規定される排出基準値と比較すると、処理水で 20 万分の 1 以下、生成ガスおよび燃焼排ガスでは 2 万分の 1 以下であった。

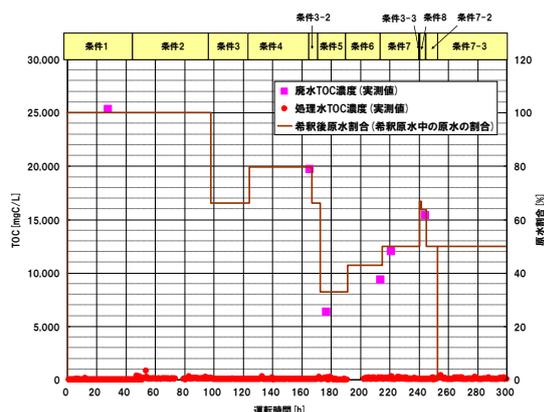


図3：処理水 TOC 濃度の変化

表3：ダイオキシン類の測定結果

	処理水 [pg-TEQ/L]	生成ガス [ng-TEQ/Nm ³]	燃焼排ガス*1) [ng-TEQ/Nm ³]
測定値	0.000042	0.0000039	0.0000045
(参考) 排出基準値*2)	10*3)	0.1*4)	

*1) 生成ガスを熱媒ボイラーで燃焼するとき発生する排ガス。
*2) 本プラントはダイオキシン類対策特別措置法の規制対象ではないが、参考に規制値を示した。
*3) 特定施設に対する一律の規制値。
*4) 焼却能力4t/h以上の新設廃棄物焼却炉に対する規制値(最も厳しい値)。

3-1-2 エンジニアリングデータの取得

(1) 反応塔の圧力損失の確認

反応塔の圧力損失は、想定していた圧力損失 (0.07 MPaG) に対して、廃水流量が 160 kg/h の時には圧力損失が 0.05 MPaG 程度で安定しているが、廃水流量が 160 kg/h 以上での運転において、反応塔内の圧力損失が急激に上昇することが確認された。

(2) 熱交換器性能の確認

予熱器 E-1、加熱器 E-2、冷却器 E-3 の性能を確認するため、設計値と今回の運転データとを比較した結果、いずれの熱交換器も、目的の加熱あるいは冷却における性能を満足することが確認された。今後、長期運転データ取得による性能確認を行い、実用機の熱交換器設計に活かす。

(3) 触媒活性の検証

触媒は、300 時間の運転後においても初期活性の 74 %～89 %程度の高い活性を維持することが分かった。すなわち、運転開始後 300 時間では極端な活性低下は見られず、過去にベンチスケール装置を用いた試験結果から想定していた当初計画範囲内の活性低下が確認された。BET 比表面積、全細孔容積、バルク Ni 濃度、金属表面積といった触媒の活性に

影響を及ぼすと考えられる物性は、使用前触媒の値と 300 時間運転後の触媒の間に顕著な差が見られなかった。これは前述の触媒活性の低下が少ないことと対応していると言える。

(4) 材料健全性の検証

SUS316L 製の材料試験片を製作し、反応塔の内部に投入することで当該材質について耐食性を検証した。取り出した試験片につき、外観観察や腐食速度の評価、浸透探傷試験を行った結果、全面腐食は小さく、応力腐食割れの兆候も見られなかったことから、SUS316L 材は本プロセスでの良好な材料であることが確認された。外観観察の代表例を図 4 に、浸透探傷試験結果の代表例を図 5 に示す。



図 4 : 300 h 運転後マイクログラフ写真



図 5 : 300 h 運転後浸透探傷試験結果

3-2 今後の展開

H22 年度の実証試験により、今回設置したパイロットプラントによって良好に廃水が処理できることが実証できた。

長期間の運転におけるエンジニアリングデータを取得する必要があるため、H23 年 8 月より運転を再開し、今後のプラント設計に必要なデータを取得する予定である。(H23 年度次世代循環型社会形成推進技術基盤整備事業へ申請中)

実証試験により取得したデータを、数十～数百 $\text{m}^3/\text{日}$ 規模の実用機的设计に活かすことにより、H24 年度の本格的実用化を目指す。

4. まとめ

4-1 目標に対する達成度の自己評価

設置したパイロットプラントにおける処理性能の検証を行い、安定的に廃水処理を行うことができることを確認した。また、300 時間経過後のエンジニアリングデータを取得することができ、目標を達成することができた。

4-2 生じた課題点

反応塔内の圧力損失が急激に上昇する場合があることが確認された。今後の運転において、触媒充填量を減らす、あるいは触媒流出防止用メッシュの構造を変更するといった対策を施した上で、圧力損失が急激に上昇する際の原因について検討していくこととする。

4-3 国内の廃棄物処理全般に与えるメリット

本技術を利用した廃水処理プロセスの実用機の規模は、数十～数百 $\text{m}^3/\text{日}$ を想定している。本技術が適用可能な廃水の処理において、従来は焼却が一般的であり、200 $\text{m}^3/\text{日}$ の規模では、処理コストは 2,800 円/ m^3 、炭酸ガス排出量は 11,000 トン/年である。対して、水熱ガス化では、処理にともない 3,800 $\text{Nm}^3/\text{日}$ のメタンが製造され、これの有効利用により、処理コストは 1,800 円/ m^3 まで低減される。また、炭酸ガス排出量は、ゼロを下回り、実質 -1,900 トン/年で、焼却に比べて 120 % 低減される見込みである。

燃料消費や炭酸ガス排出の削減の観点から、焼却に代わる処理が求められており、製造ガスを燃料として有効利用が可能な水熱ガス化プロセスはその要請に合致する。さらに、水熱ガス化プロセスは、二次的な有害物質の発生がなく、廃棄物処理法で規定される環境アセスメント等も不要である。

我が国で焼却処理される廃水は年間 360 万 m^3 、消費燃料は重油換算で 86 万トン、炭酸ガ

ス排出量は 300 万トンと推定され、水熱ガス化プロセスはそれらの低減に大きく貢献できる。

英語概要

- Title:
Development of Generating Energy-value from Wastewater by Hydrothermal Gasification Process
- Contact:
Name: Nobuyuki MATSUMOTO
Affiliation: ECO energy technical development team, Engineering Dept., OSAKA GAS Co., LTD.
Address: 11-61, Torishima 5-chome, Konohana-ku, Osaka, 554-0051 JAPAN
Phone: OSAKA +81-6-6465-2010
E-mail: nobmatsu@osakagas.co.jp
- Co-researcher:
Name: Takio ADACHI
Affiliation: Process Design Dept. No.2 Proposal Div. Tsukishima Kankyo Engineering Ltd.
Address: 2-12-15 Shinkawa, Chuo-ku, Tokyo, 104-0033 JAPAN
Phone: TOKYO +81-3-6386-3965
E-mail: adachi@tske.co.jp
- Summary:
The high concentration or toxic organic waste water difficult to treat by biological treatment is often treated by incineration process at much cost and energy with large amount of carbon dioxide emission. The hydrothermal gasification process and the high activity catalyst for the process were developed by Osaka Gas Co., Ltd. Organic waste water can be treated by the hydrothermal gasification and the useful gas such as methane can be generated efficiently from the waste water with less carbon dioxide emission. The decomposition rate of typical organic compounds in industrial waste water and the composition of the generated gas from the compounds were clarified by the past experiments. Now we started the demonstration test using the newly installed pilot plant in a factory where waste water is discharged. In this study, we confirmed the treatment stability for the actual waste water and collected various engineering data in the demonstration test to establish the design technology of hydrothermal gasification plant in actual capacity.
- Keyword:
energy recovery, CO2 reduction, gasification, catalyst, waste water