

平成24年度
環境研究総合推進費補助金 次世代事業
総合技術開発報告書

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実証試験
J112001

平成25年3月

大阪ガス株式会社 松本信行

補助事業名 環境研究総合推進費補助金次世代事業
(平成23年度、平成24年度)

所管 環境省

総事業費 40,000,000 円 (平成23年度、平成24年度の総計)

国庫補助金 16,285,715 円 (平成23年度、平成24年度の総計)

研究課題名 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
実証試験 (J112001)

研究事業期間 平成23年8月1日～平成25年2月28日

研究代表者名 松本 信行 (大阪ガス株式会社)

研究分担者名 板倉 啓 (大阪ガス株式会社)
山崎 健一 (大阪ガス株式会社)
安達 太起夫 (月島環境エンジニアリング株式会社)
菊地 孝広 (月島環境エンジニアリング株式会社)
鯨岡 大樹 (月島環境エンジニアリング株式会社)

目 次

概要	1
1. 事業の目的	10
1-1 事業の目的	10
1-2 目標	10
2. 事業内容	11
2-1 水熱ガス化プロセスの概要	11
2-2 実証施設の設置場所等	11
2-3 処理対象廃棄物の種類	13
2-4 試験条件	13
2-5 試験時間	14
2-6 データ取得・分析の項目	14
3. 開発した技術の詳細	16
3-1 処理性能の検証	16
(1) 運転の安定性	16
(2) 処理水質の安定性	19
(3) 生成ガスの量および組成	20
(4) 炭素収支	22
3-2 エンジニアリングデータの取得	23
(1) 反応塔の圧力損失の確認	23
(2) 熱交換器性能の確認	25
(3) エネルギー収支	31
(4) 触媒活性の検証	34
(5) 材料健全性の検証	40

4. まとめ	42
5. 今後の展開	43
5-1 課題点	43
5-2 事業化の可能性	44
5-3 開発した技術がもたらす効果・環境政策への貢献	45

参考文献など

英文概要

研究成果発表等

環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合技術開発報告書概要

- 研究課題名： 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実証試験
- 研究番号： J112001
- 総事業費： 40,000,000 円（平成23年度、平成24年度の総計）
- 国庫補助額： 16,285,715 円（平成23年度、平成24年度の総計）
- 研究期間： 平成23年8月1日～平成25年2月28日
- 研究代表者名： 松本 信行 （大阪ガス株式会社）
- 研究分担者名： 板倉 啓 （大阪ガス株式会社）
山崎 健一 （大阪ガス株式会社）
安達 太起夫 （月島環境エンジニアリング株式会社）
菊地 孝広 （月島環境エンジニアリング株式会社）
鯨岡 大樹 （月島環境エンジニアリング株式会社）

1. 事業の目的

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。生物難分解性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。

これまで、本技術について、小型バッチ試験装置やラボスケール(廃水処理量 7 L/日)およびベンチスケール(廃水処理量 250 L/日)の連続試験装置等を

用いて、各種物質の分解特性、実廃水の分解特性、実廃水の設備材料影響等の検討を行ってきた。本技術を実規模の廃水処理に展開するためには、次の段階として、これまでの検討規模の数十倍の規模での実証試験が必要である。

平成 22 年 4 月からは、平成 22 年度次世代循環型社会形成技術基盤整備事業として、廃水処理量 5.5 m³/日のパイロットプラント(研究代表者および研究分担者が独自の資金で製作したもの)を廃水排出工場に設置して実証試験を開始した。

平成 23 年度からの本事業においては、水熱ガス化技術の実証試験を継続実施し、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ことを目的とした。

2. 開発した技術の詳細

本事業を通じ、約 6,000 時間にわたり処理安定性を確認し、必要なデータ取得を行うことで当初目標を達成した。

1) 水熱ガス化プロセスの概要

水熱ガス化技術は、300 ℃、10 MPaG 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。有機物は触媒層中で分解され、メタン、炭酸ガス等の低分子成分に転換される。したがって、有機物を含む廃水に本プロセスを適用することにより、廃水を処理するとともに、メタン等の有用なガスを回

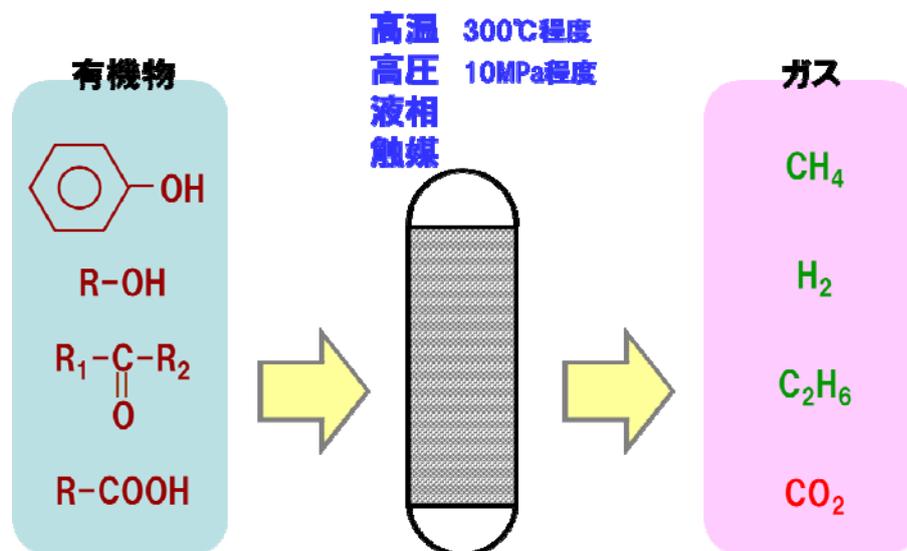


図1 水熱ガス化技術の原理

収することが可能となる。

2) パイロットプラントの概要

パイロットプラントの主要な構成機器は、反応塔、ポンプ、熱交換器類（予熱器、加熱器、冷却器）、気液分離器である。ポンプおよび予熱器、加熱

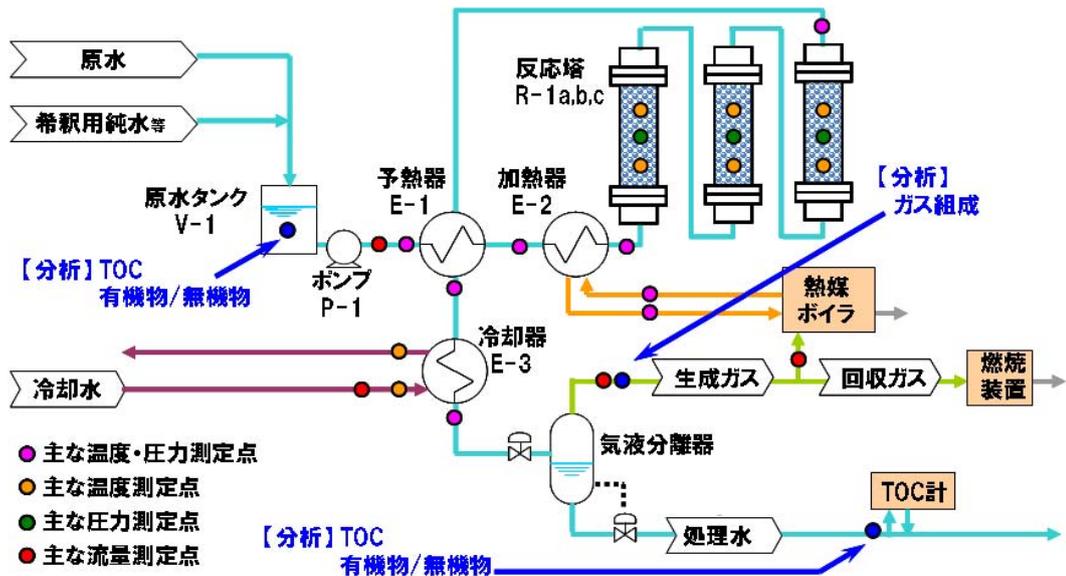


図2 パイロットプラント概略フロー

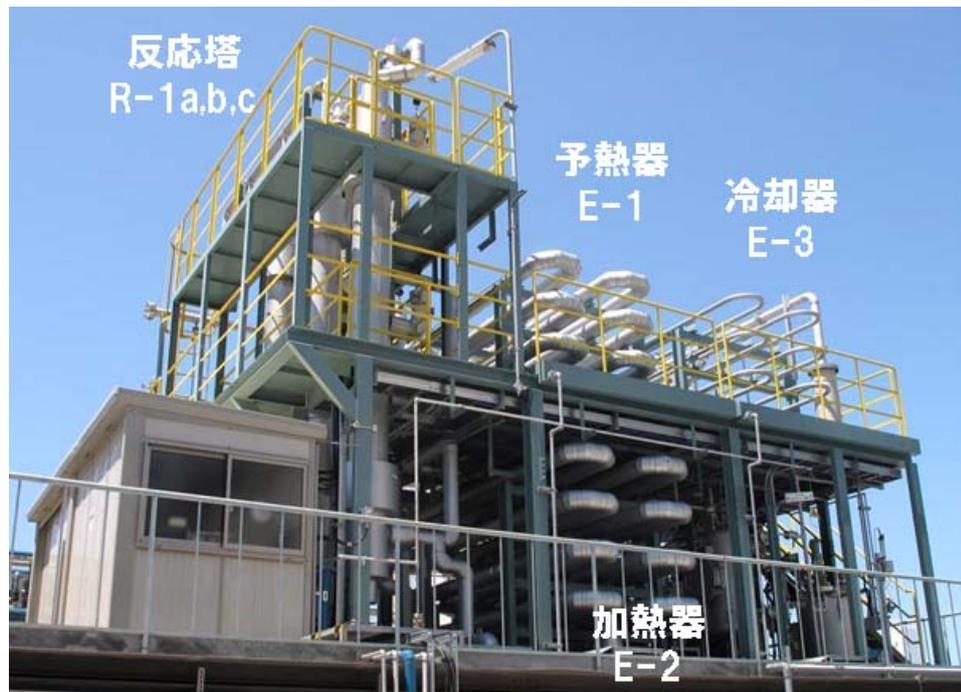


図3 パイロットプラント外観

器により、廃水を反応に必要な圧力および温度の状態にし、冷却器、気液分離器等により、生成ガスを取り出す。パイロットプラントの処理量の設計値は5.5m³/日である。

3) 処理性能の検証：

処理運転中の廃水の TOC(全有機体炭素；有機物中の炭素の総量)の濃度は、約 3,000 mg/L～約 20,000 mg/L であった。処理水中の TOC 濃度は、約 6,000 時間の運転期間中、常に 30 mg/L 程度以下であり、TOC 分解率としては 99% 以上であった。このように、水熱ガス化プロセスは、有機物を含む工場廃水を安定して処理することができることが実証された。

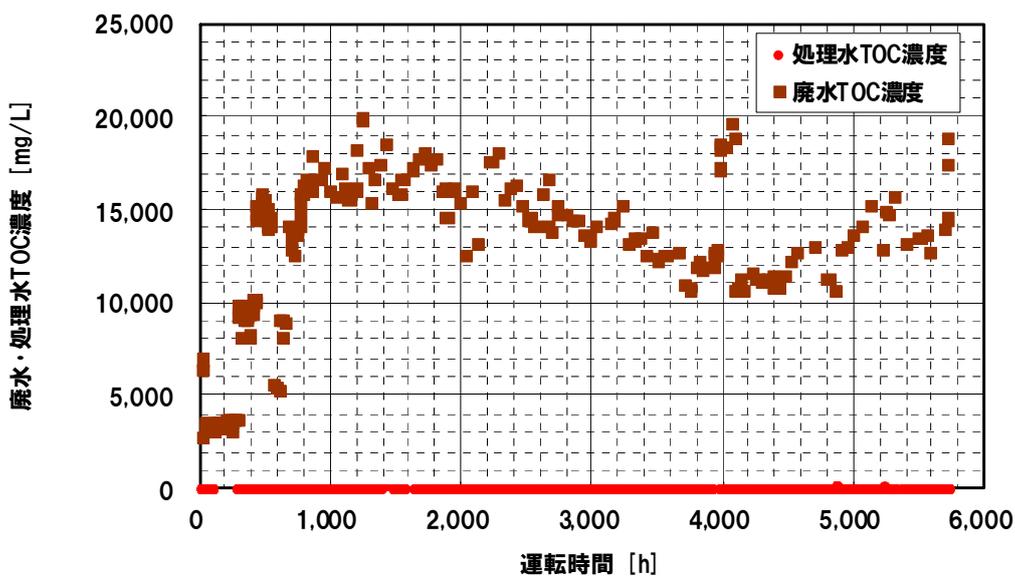


図4 廃水・処理水 TOC 濃度の変化

生成ガス流量は、生成ガスの炭素源である廃水の TOC 濃度・流量の変化に応じて、変化した。生成ガス組成は、廃水の濃度の影響をほとんど受けることはなく、廃水の濃度に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、濃度はそれぞれ約 75%および約 22%であった。これら以外に微量のエタンや水素等が含まれていた。このガス組成は、おおよそ、これまで得ていたラボ実験のデータから想定されるものであるとともに、下水汚泥や有機廃棄物から得られるバイオガスに比べ

て同程度かややメタン含有率が高いものである。ガス組成から生成ガスの発熱量(総発熱量)を計算すると約 32 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 45MJ/Nm³の約 70%であり、一般的なボイラ等で利用することが可能である。本事業でも、この生成ガスの一部を熱媒ボイラの燃料として利用し、加熱された熱媒を廃水の昇温に利用した。

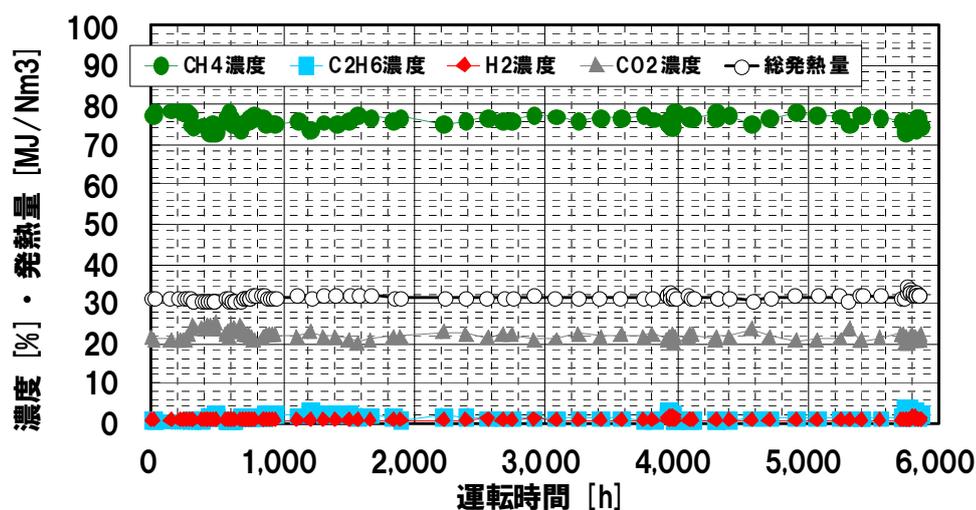


図5 生成ガス中各成分濃度と総発熱量の変化

4) エンジニアリングデータの取得：

水熱ガス化処理プラントの構成機器として、原水予熱器、原水加熱器と呼ぶ熱交換器がある。原水予熱器は、反応後の 10 MPaG で 285 °C 程度の処理水と生成ガスの混合物により、10 MPaG で常温の廃水を 220 °C 程度まで昇温するものである。また、原水加熱器は、315 °C 程度の熱媒油により、原水予熱器で昇温された廃水をさらに 300 °C 程度まで昇温するものである。これまで、このような温度、圧力の領域で、液体、水蒸気、気体の混合流体を取り扱う熱交換器の伝熱性能(総括伝熱係数等)に関するデータは少なかった。本事業において、パイロットプラントの運転中に、温度や流量などのデータを経時的に取得し、熱交換器の総括伝熱係数の計算を行った。その結果、初期の総括伝熱係数は、これまでの経験にもとづく設定値と同等であることが確認された。また、総括伝熱係数は、運転時間の経過に伴

って徐々に低下するが、4,000 時間経過以降はほとんど低下しないことも明らかになった。このことから、設計時に使用すべき汚れ係数を決定することができた。

水熱ガス化処理プラントの運転条件においては、ステンレス鋼に応力腐食割れが発生する可能性がある。これまではラボの試験装置を用いて設備材料評価試験を実施してきており、結果として SUS316L が水熱ガス化処理プラントに適する材料であると評価してきた。本事業では、反応塔内に SUS316L 製の試験片を設置した状態でプラントの運転を行い、試験片を適宜取り出してその健全性を評価した。その結果、約 6,000 時間経過後の試験片にも応力腐食割れの兆候が見られなかった。このことから、SUS316L が水熱ガス化処理プラントに適する材料であることが検証された。

水熱ガス化処理に使用する触媒は、運転時間が経過するにしたがってその活性が低下することがこれまでのラボの試験装置を用いた試験で明らかになっていた。本事業では、組成や発生量に変化する実際の廃水を処理したときの触媒活性の経時的な変化のデータを取得した。適宜、触媒を取り出し、その物性を分析するとともにラボの試験装置を用いて標準廃水に対する活性を測定した。その結果、触媒活性の経時的な低下は、これまでのラボの試験装置を用いた試験で得たものと同等かやや緩やかであることが明らかになった。

上記の取得データを活用することにより、今後はより大型の実プラントを高い精度で設計することが可能になる。

5) プロセスの評価：

水熱ガス化技術は、300 °C、10 MPaG 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。廃水処理に適用する場合には、廃水の圧力と温度を反応に必要な条件まで上げる必要がある。廃水の圧力を上げるためにはポンプを使用するが、廃水の昇圧は、気体の圧縮とは異なり、非常に小さな動力で行うことが可能である。廃水の昇温は、反応後の処理水と生成ガスの持つエネルギーを熱交換器により廃水に伝達させることで行うことが

できる。理論的には、徹底的に熱交換(熱回収)を行い、プラントからの熱損失を極限まで減らすことにより非常に高い効率で、廃水中の有機物の持つエネルギーを生成ガスのエネルギーに転換することが可能である。ただし、現実には、設備コストなどの観点から、熱交換(熱回収)量の最大化や放熱量の削減には限界がある。

本事業では、構成する各機器の効率・熱損失や現実的な熱交換(熱回収)に関するデータをパイロットプラントの運転を通じて取得し、水熱ガス化処理プラントのエネルギー創出性能を評価した。その結果、エネルギー効率(=回収ガスの発熱量/(廃水中の有機物の発熱量+投入エネルギー))が53.5%に達することがわかった。

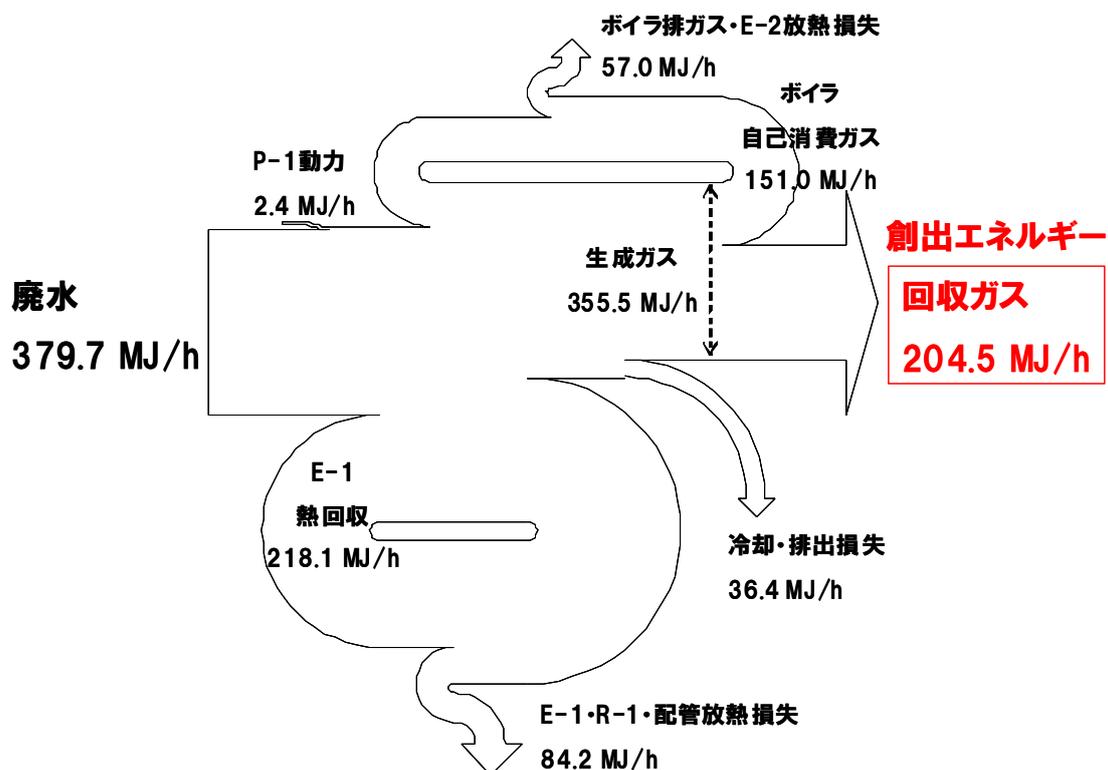


図6 熱精算図 (廃水 TOC 30,000mg/L)

3. 開発した技術がもたらす効果

この度のパイロットプラントによる実証試験により、水熱ガス化プロセスを用いて、実際に工場より排出されている廃水について約 6,000 時間にわた

り安定して処理できることが実証できた。実用機設計のためのエンジニアリングデータを取得完了し、本プロセスの核となる技術について完成した。

本技術開発の結果、従来焼却処理されていた有機物を含む廃水について新たな処理方法が確立した。今後は事業として化学工場や半導体工場などへの販売を展開していく。

これまで廃水中の有機物は焼却処理により炭酸ガスに転換して処理されていたが、本プロセスの実現により、有機物を燃料ガスに転換して取り出すことが可能となり、有機廃水からエネルギー回収ができるようになった。これにより、従来焼却処理を行っていた廃水について、処理に要する費用を低減するとともに、処理に伴う炭酸ガス排出量を削減し環境への負荷を軽減することが可能となった。

4. 環境政策への貢献

水熱ガス化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。例えば 200 $\text{m}^3/\text{日}$ の規模では、水熱ガス化を用いると処理に伴い 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 1,700 円/ m^3 とすることができる。一方、本技術が適用可能な廃水の処理において従来一般的であった焼却では、そのまま焼却をした場合の処理コストは 15,000 円/ m^3 程度となる。これは対象としている廃水の性状の違いによるもので、水熱ガス化での好ましい濃度（目安として TOC10,000～50,000 mg/L ）がそのまま焼却するには薄すぎる濃度であり、揮発性成分が含まれない場合は通常濃縮を行い 2,800 円/ m^3 程度で処理を行う。したがって、有機物濃度としておよそ 10 %以下の場合には処理費用の面から水熱ガス化が有利となる。なお、廃水処理に伴う炭酸ガス排出量は焼却の場合が 11,000 トン/年であるのに対し、水熱ガス化の場合は排出量がゼロを下回り実質-1,900 トン/年となり、焼却に比べて約 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、焼却に代わる処理として燃料使用量の少ない設備やエネルギーを回収できる処理方法が求められており、上述のようなメリットのある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、ダイオキシンや NOx 等の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 m³、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。

5. 開発した技術の事業化の可能性

生物処理困難な有機廃水はこれまで主に焼却により処理されてきたが、エネルギー効率の高い設備に変更する動向がある。水熱ガス化プロセスは、廃水中の有機物からエネルギー回収を行うことで廃水処理費用低減、炭酸ガス排出削減を同時に実現し、さらに二次的な有害物質の発生がなく環境アセスメント等も不要であるため、事業化の可能性が極めて高い。

ただし、水熱ガス化は新しい技術であり、導入を検討する工場にとって投資の障壁を下げることで一層普及が促進される。そのため、他の処理方法との組み合わせや触媒運用方法の工夫といった処理費用低減と、普及初期段階における投資費用低減のための国からの補助金制度の設定とその結果得られる普及拡大効果による設備費等の低減を同時に検討することが大変効果的である。

(本文)

1. 事業の目的

1-1 事業の目的

水熱ガス化技術は、300 °C、10 MPaG 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。

これまで、本技術について、小型バッチ試験装置やラボスケール(廃水処理量 7 L/日)およびベンチスケール(廃水処理量 250 L/日)の連続試験装置等を用いて、各種物質の分解特性、実廃水の分解特性、実廃水の設備材料影響等の検討を行ってきた¹⁾。本技術を実規模の廃水処理に展開するためには、次の段階として、これまでの検討規模の数十倍の規模での実証試験が必要である。

平成 22 年 4 月からは、平成 22 年度次世代循環型社会形成技術基盤整備事業として、廃水処理量 5.5 m³/日のパイロットプラント(研究代表者および研究分担者が独自の資金で製作したもの)を廃水排出工場に設置して実証試験を開始した。

平成 23 年度からの本事業においては、水熱ガス化技術の実証試験を継続実施し、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ことを目的とした。

1-2 目標

目標を次に示す。

1) 処理性能の検証：

パイロットプラントを用いて、実廃水を対象に連続処理運転を行い、処理水の水質、生成ガスの組成および量を確認する。

2) エンジニアリングデータの取得：

パイロットプラントを用いて、実廃水を対象に連続処理運転を行い、

反応塔内圧力損失、熱交換器の性能およびその変化、触媒活性の変化、設備材料に関する知見等の実プラントの設計に必要な各種エンジニアリングデータを取得する。

本事業の目標の達成により、廃水の水熱ガス化処理技術が確立し、数十～数百 m³/日の実規模のプラントの設計が可能となる。

2. 事業内容

2-1 水熱ガス化プロセスの概要

水熱ガス化技術は、300 °C、10 MPaG 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。有機物は触媒層中で分解され、メタン、炭酸ガス等の低分子成分に転換される。したがって、本プロセスを有機物を含む廃水に適用することにより、廃水を処理するとともに、メタン等の有用なガスを回収することが可能となる。

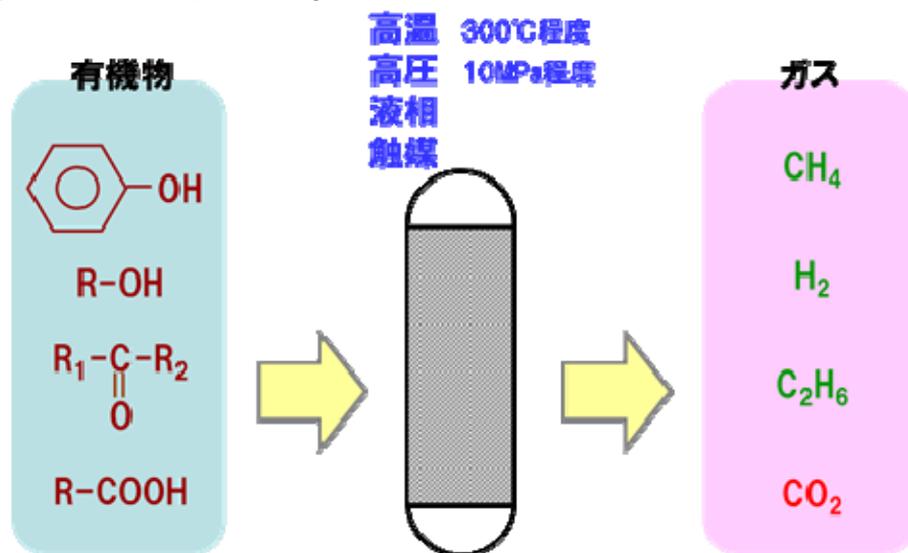


図1 水熱ガス化技術の原理

2-2 実証施設の設置場所等

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（研究代表者および研究分担者の所有物）を 1 基設置した。パイロットプラントの概略フローを図 2 に、外観を図 3 にそれぞれ示す。パイロットプラントの主要な構成機器は、反応塔、ポンプ、熱交換器類（予熱器、加熱器、

冷却器)、気液分離器である。ポンプおよび予熱器、加熱器により、廃水を反応に必要な圧力および温度の状態にし、冷却器、気液分離器等により、生成ガスを取り出す。パイロットプラントの処理量の設計値は 5.5m³/日である。

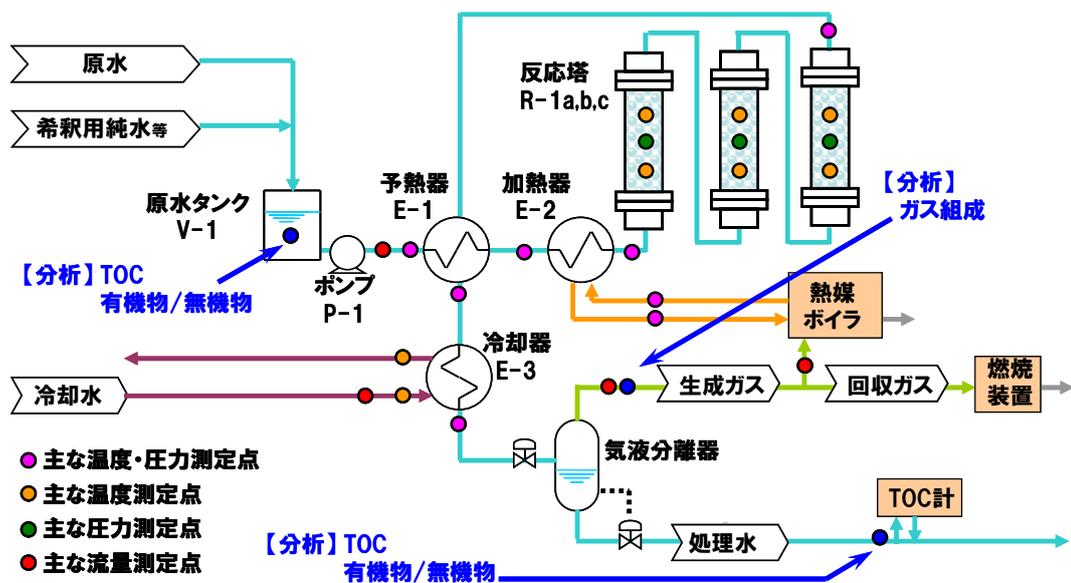


図2 パイロットプラント概略フロー



図3 パイロットプラント外観

2-3 処理対象廃棄物の種類

水熱ガス化技術は、有機物を含有する廃水を処理対象とする。本事業で対象とした廃水は、難分解性で溶解性の有機物を含む、半導体工場で排出される廃水である。

2-4 試験条件

(1) 廃水供給量、TOC 濃度：

廃水供給量は運転期間を通じて概ね 240 kg/h であった。原水は必要に応じて適宜純水で希釈した。プロセスに供給した廃水の TOC 濃度変化を図 4 に示す。

- ・ TOC：有機体炭素 (Total Organic Carbon の略)。水中に存在する有機物中の炭素。
- ・ 原水：パイロットプラントに供給される処理対象液。
- ・ 廃水：原水を純水で希釈し、プラント系内に供給した液。

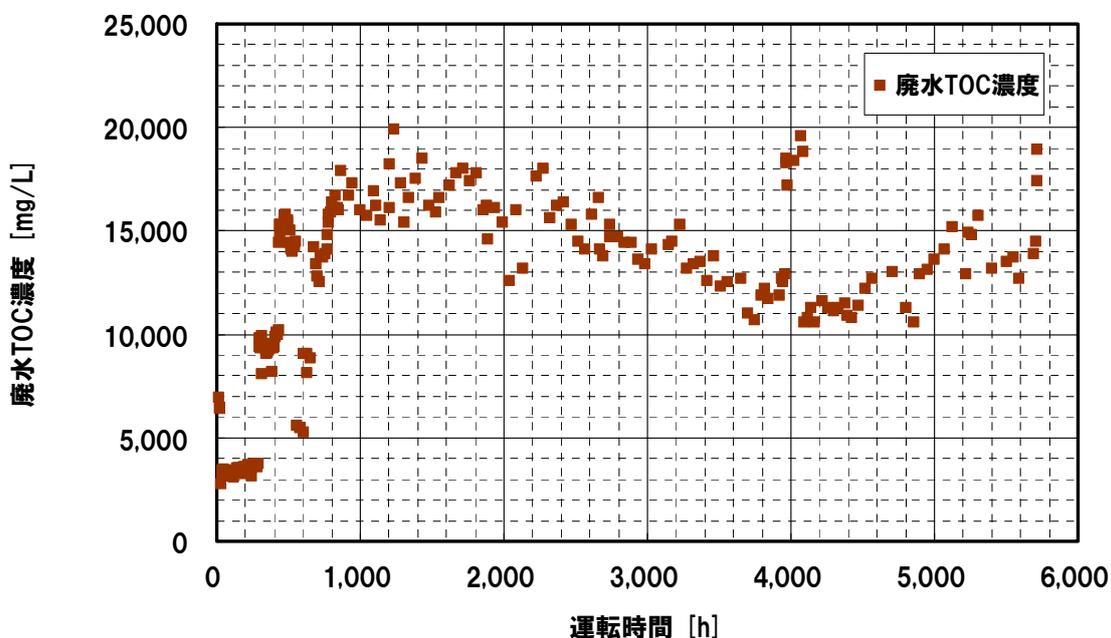


図 4 廃水 TOC 濃度の変化

(2) 運転温度、圧力：

反応塔の条件は、塔内の平均温度が約 285 °C で、出口圧力は 9.8～10.1 MPaG である。

2-5 試験時間

約 6,000 時間

2-6 データ取得・分析の項目

本実証試験でのデータ取得・分析の項目を以下に示す。

1) 処理性能の検証

- ・ 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
- ・ 処理水質の安定性の確認
 - ・ TOC 分析：廃水、処理水
 - ・ BOD、COD_{Mn} 分析：処理水
 - ・ 有機物成分分析：廃水、処理水
 - ・ 無機物成分分析：廃水、処理水
- ・ 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

2) エンジニアリングデータの取得

- ・ 反応塔の圧力損失の確認
 - ・ 圧力計による常時監視
- ・ 熱交換器性能の確認
 - ・ 温度・圧力・流量等の運転条件
- ・ 触媒活性の検証
 - ・ 各種分析（走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察、BET 比表面積、水銀ポロシメータ分析、WDX 分析、XPS 分析など）を実施
- ・ 材料健全性の検証

- ・反応塔内にテストピースを挿入、各種分析（外観検査、重量測定、浸透探傷試験、断面観察、元素分析）を実施

データ取得、分析のために使用した機器のうち、主なものを以下に示す。

- ・廃水の TOC：島津製作所製 TOC-4110
- ・廃水の有機物成分：アジレント社製 6890 型 ガスクロマトグラフ、アジレント社製 5973N 型 質量分析装置
- ・触媒の走査型電子顕微鏡観察：日本電子製 JSM-7001F 電界放出形走査電子顕微鏡（FE-SEM）
- ・触媒の水銀ポロシメータ分析：島津製作所社製 マイクロメリテック オートポア III9400
- ・触媒の WDX 分析：日本電子製 X線マイクロアナライザー JXA-8800RL
- ・触媒の XPS 分析：Physical Electronics 社製 Quantera SXM 全自動走査型 X線光電子分光装置

3. 開発した技術の詳細

3-1 処理性能の検証

(1) 運転の安定性

a) 運転温度の安定性

①結果

処理性能に影響を与える因子は触媒による廃水中の有機物分解の反応速度であり、反応速度に影響を与える最大因子は反応塔内の温度である。

このため、反応塔の平均的な温度を約 285℃に維持するように運転した。

反応塔内温度調整は加熱器 E-2 に供給する熱媒油温度を調整して行った。本設備では予熱器 E-1 による処理水からの熱回収により廃水を予熱昇温し、加熱器 E-2 で目標温度への最終調整を行っている。反応塔入口温度を 300～310℃に保つことで、反応塔（3 塔）の平均的な温度をおおむね 285℃とすることができた。廃水の TOC 濃度変動とは関わりなくほぼ一定に推移した。

図 5 には反応塔入口温度及び 3 塔の反応塔の中央部温度の経時変化を示す。また、同図中には平均的な目標温度である 285℃の位置も示した。図中瞬間的に低い温度を示している部分があるが、これは設備を停止した際の昇温時の温度であり短時間で目標温度付近まで昇温している。

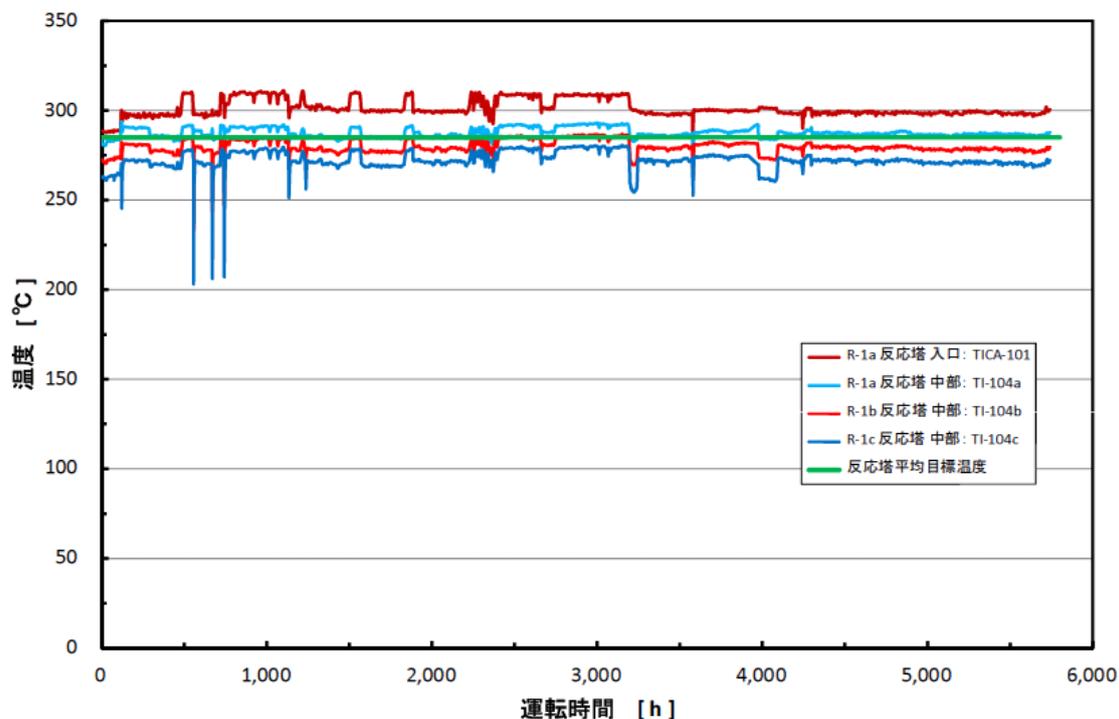


図5 反応塔内温度推移

②評価

図5に示されるように、約6,000時間の運転においてほぼ平均目標温度である285°Cが維持されており、また、上昇傾向、下降傾向などの発現もなく安定に運転することができた。

このことは、目的の廃水処理に関し熱交換器や反応塔の異常の発現がなく、長期間の安定処理が可能なことを示す。

b) 運転圧力の安定性

①結果

本プロセスでは、反応塔内圧力の低下が水の蒸発およびそれに伴う温度低下の原因となる。このため、反応塔内の圧力を一定に制御することが重要である。圧力の制御は反応塔の下流で行った。圧力制御の設定値は、運転時間3,972時間までは9.8~10.1 MPaG、それ以降は9.5 MPaGとした。運転時間3,972時間以降に設定圧力を下げたのは、2-2(1)で述べる反応塔内

での圧力損失により反応塔入口圧力が上昇し、設計圧力との差が小さくなることを防ぐためである。

図6には反応塔出口圧力の推移を設定圧力と共に示した。目標設定圧力にはほぼ重なって推移し良好な制御が達成できた。

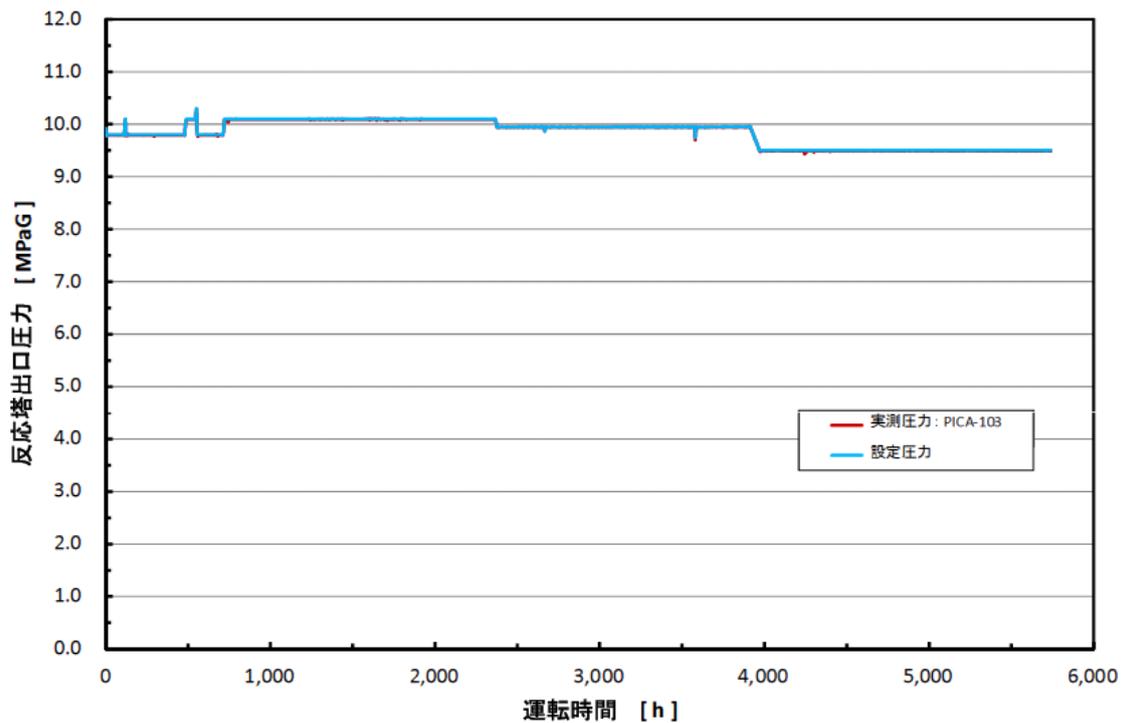


図6 反応塔出口圧力の推移

②評価

運転期間中には廃水の TOC 濃度変動による生成ガス量の変動が起きたが、反応塔内圧力は大きく変動することはなかった。反応塔出口の圧力を検出し、制御弁により圧力を調整する制御方法の妥当性を確認することができた。

(2) 処理水質の安定性

①結果

水質の評価指標として TOC を用い、廃水と処理水の TOC 濃度を分析することによりプラントの処理性能の安定性を評価した。運転期間中に連続測定した処理水 TOC 濃度の経時変化を、廃水 TOC 濃度のプロットとともに図 7 に示す。

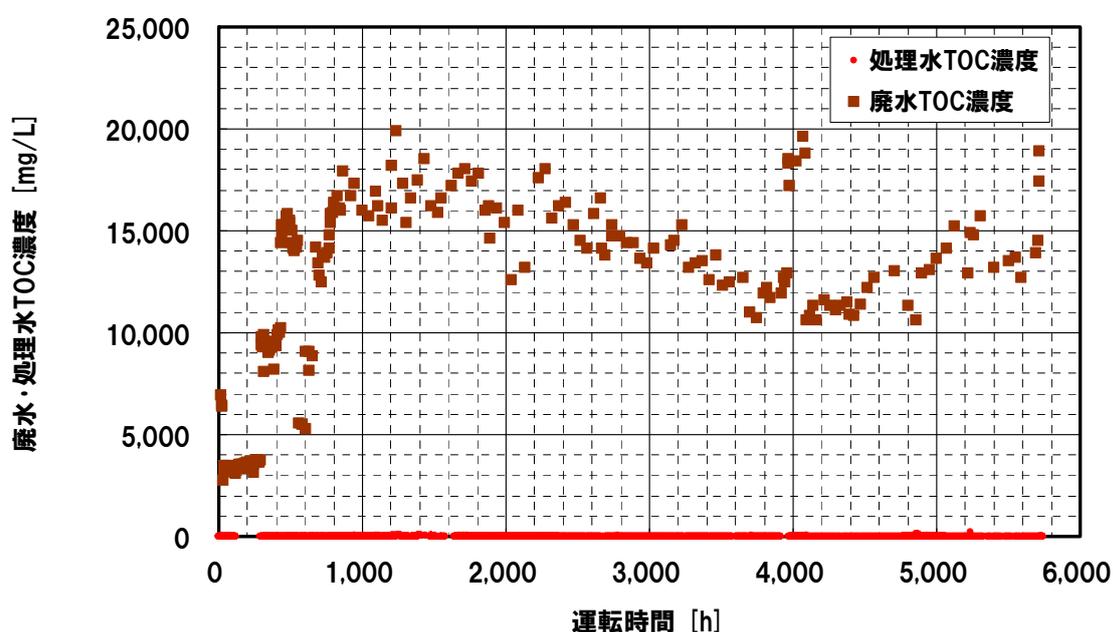


図 7 廃水・処理水 TOC 濃度の変化

なお、運転時間約 5,710 時間後の処理水について BOD、COD_{Mn} を測定した結果、BOD 3 mg/L、COD_{Mn} 6 mg/L であった。

また、原水に含まれる主要な有機物成分の挙動を確認するために、廃水と処理水について主要成分の分析を行った。

② 評価

図 7 より、今回設置したパイロットプラントにより、TOC 濃度約 3,000 mg/L～約 20,000 mg/L の廃水を、分解率 99 %以上(処理水 TOC 濃度 30 mg/L 程度以下)で、約 6,000 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。

廃水中の有機物の成分を定量すると、主な4成分が廃水中のTOCの90%以上を占めていた。また、廃水中の有機物の主成分は処理水中には検出されなかった。処理水に残存した有機物は主にギ酸などの有機酸であった。これは、廃水に含まれる有機物が分解する過程で生成した中間生成物が微量に残存したと考えられる。

(3) 生成ガスの量および組成

① 結果

生成ガスの燃料としての利用可能性を検討するため、生成ガスの量の測定および組成の分析を行った。

運転期間中に連続測定した生成ガス流量の経時変化を、廃水のTOC濃度のデータとともに図8に示す。

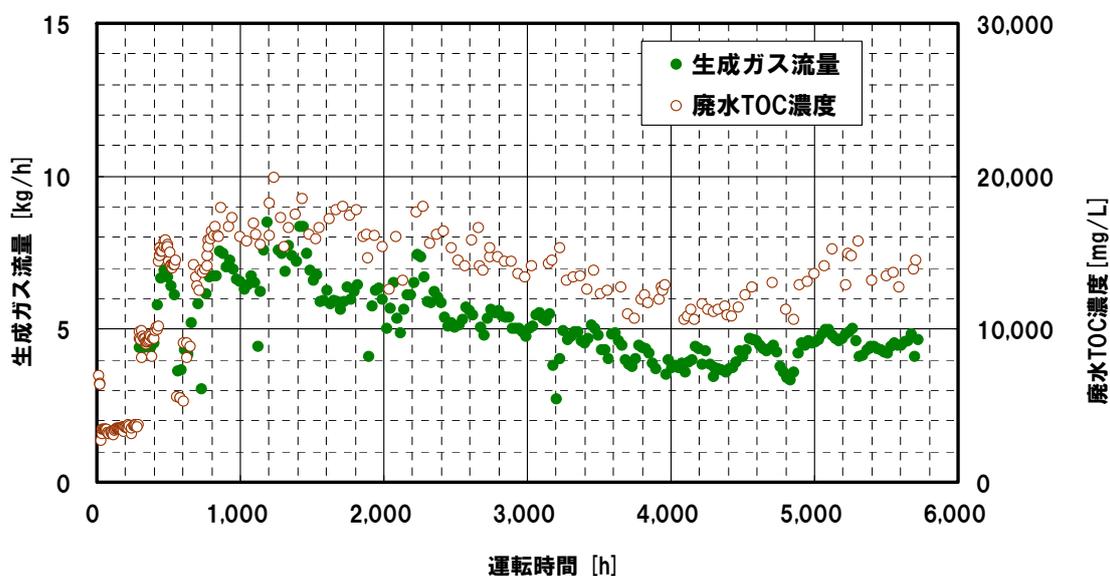


図8 生成ガス流量と廃水TOC濃度の変化

生成ガス中の各成分濃度と総発熱量の経時変化を図9に示す。

- ・分析手法：ガスクロマトグラフを用いた。測定可能成分は、 H_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 、 C_2H_6 、 C_2H_5OH 、 C_3H_8 、 $i-C_4H_{10}$ 、 $n-C_4H_{10}$ の各成分である。キャリアガスにはArを使用した。

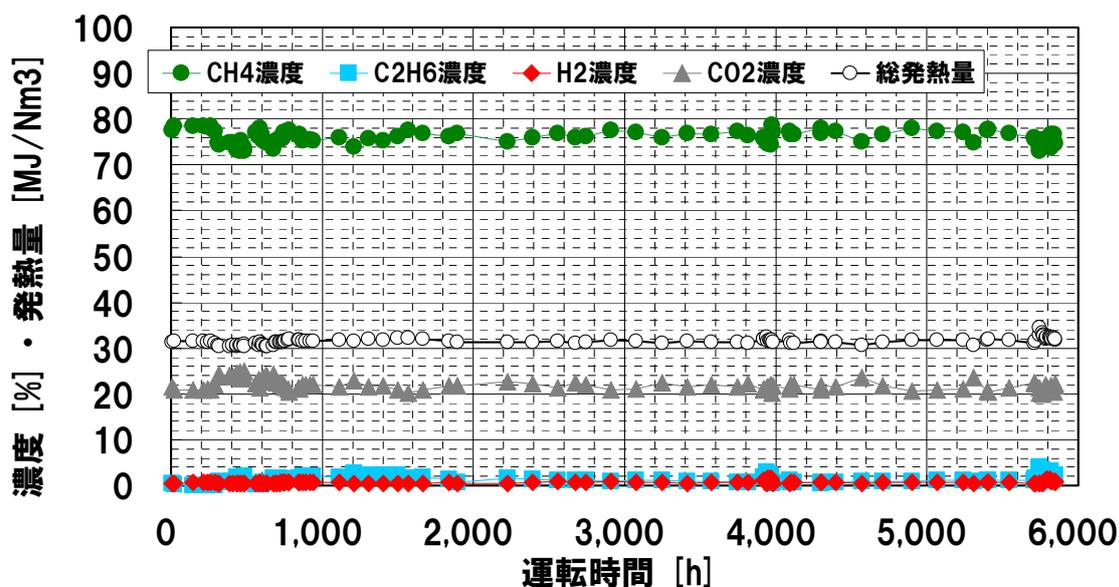


図9 生成ガス中各成分濃度と総発熱量の変化

② 評価

生成ガス流量は、生成ガスの炭素源である廃水の TOC 濃度・流量の変化に応じて、変化した。

生成ガス組成は、廃水の濃度の影響をあまり受けず、濃度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 22 %であった。また、これら以外に微量のエタンや水素等が含まれていた。これは、下水汚泥や有機廃棄物から得られるバイオガスに比べて同程度かややメタン含有率が高いガスである。

運転期間中のガス組成から生成ガスの発熱量(総発熱量)を計算すると約 32 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 45MJ/Nm³の約 70%であり、一般的なボイラ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の燃料として利用できるこ

とを確認した。

(4) 炭素収支

運転時間 750 時間後～1,200 時間後の期間における平均生成ガス量は 5.93 kg/h であった。このうち可燃性ガス成分の炭素量は 2.56 kgC/h であり、これは原水中 TOC の約 65 %が生成ガス中の可燃性ガス成分に転換されたことを示している。

3-2 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

①結果

本事業以前に実施した実験において、廃水処理量の増大にしたがって反応塔内での圧力損失が短時間のうちに急激に増大し、1塔分で0.3 MPaを超えることもあった。圧力損失上昇の理由として、廃水及び廃水中の有機物が分解されて生成するガスが塔内を上昇する際に触媒を流動させながら上昇するのではなく、塊として上昇し、さらに塔上部の触媒流出防止用目皿が平板金網であるために触媒が平板金網部に圧密されたのではないかと推定された。

そこで本事業における運転では触媒流出防止用目皿を平板金網から円筒状の目皿として実施した。

反応塔（3塔）の入口と出口での圧力損失を連続的に測定し、その結果を図10に示した。

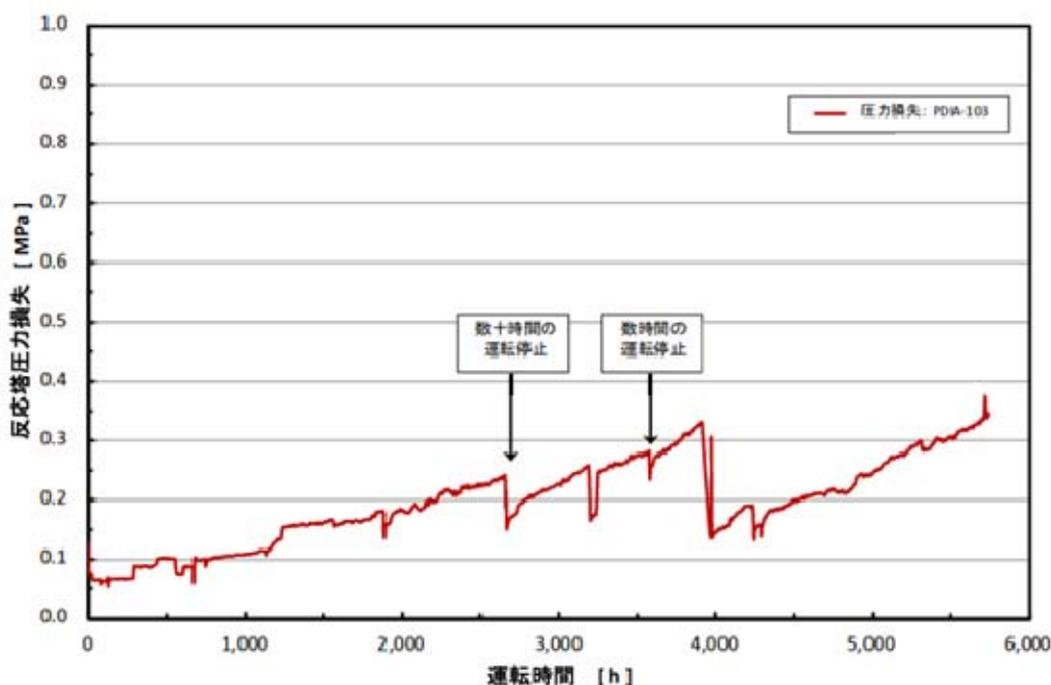


図10 反応塔圧力損失の推移

運転時間 1,200 時間程度までは大きな圧力損失上昇は見られなかったが、それ以降の運転において漸次的な圧力損失上昇が見られた。運転時間 3,972 時間で触媒サンプリングのために反応塔を開放した際に目皿金網を点検したが、顕著な閉塞等は見られなかった。

圧力損失が約 0.24 MPa となった運転時間 2,666 時間の時点で数十時間運転を停止したところ、圧力損失を約 0.06 MPa 低下させる効果があることが分かった。また、運転時間 3,578 時間には数時間の停止を行い、圧力損失を約 0.02 MPa 低下させる効果があることが分かった。触媒を再充填して運転を再開すると圧力損失は停止前より約 0.17 MPa 低下したが、その後は漸次的な圧力損失の上昇が見られた。

②評価

一般的に、圧力損失上昇の要因として以下のことが考えられる。

- i) 塔内での触媒流動の影響
- ii) 系内に持ち込む油状物質または不溶物質の影響
- iii) 系内で発生する不溶物質の影響

反応塔の開放時に目皿金網や抜き出した触媒に圧力損失上昇の原因となり得る不溶物質が観察されないことから、本実証試験中に観察された圧力損失の要因は上記のうち i) の可能性が高いが、その原因の特定には至っていない。しかし、経験として一時的な運転停止が圧力損失の低下に効果があることが分かった。

本来的には触媒粒径を増大し、触媒部での圧力損失を低下させることが好ましいと考えられるが、粒径の増大は単位体積あたりの反応速度を低下させる可能性があるとともに、本触媒に関してはその製造方法により粒径が限られているため、容易には実施できない。現時点では、一時的な運転停止による圧力損失の回復や、圧力損失に応じた運転圧力の調整などにより対応したいと考える。

(2) 熱交換器性能の確認

各熱交換器の性能を確認するため、運転時間 550、1,200、2,500、4,000、5,700 時間のデータを設計値と比較した。

(2)-1 予熱器 (E-1)

① 運転

機器仕様： 型式 二重管熱交換器
 伝熱面積 3.09 m²
 廃水流量 250 kg/h
 廃水温度 IN/OUT 40 °C /220 °C
 処理水温度 IN/OUT 285 °C /154 °C

確認事項： 実測値が所定能力（設計値）を満足すること。

表 1、表 2 に予熱器 (E-1) 廻りの運転データを示した。

表 1 予熱器(E-1)廻り運転データ

予熱器(E-1)										
	E-1 廃水 (入口)	E-1 廃水 (出口)	E-1 処理水 (入口)	E-1 処理水 (出口)	ΔTlm	ΔQ 廃水	U 総括 伝熱係数	A 伝熱 面積	廃水 流量	生成 ガス 流量
運転中 平均値	°C	°C	°C	°C	°C	MJ/h	kJ/m ² h°C	m ²	kg/h	kg/h
550h	12.5	229.4	268.5	42.0	34.0	223	2,123	3.09	238.6	6.7
1,200h	14.0	230.6	271.8	48.0	37.5	223	1,924	3.09	237.9	6.8
2500h	19.6	229.3	270.3	54.8	38.0	215	1,831	3.09	237.6	5.9
4,000h	26.7	232.9	269.6	58.1	34.0	214	2,037	3.09	240.0	4.9
5,700h	19.9	228.0	266.1	49.7	33.8	216	2,068	3.09	240.3	4.8
設計値	40	220	285	154	87.0	194	722	3.09	250.0	15.2
					汚れ係数 γ	0.0002 m ² h°C/kJ	—			
						クリーン Uc	2,837			

表 2 予熱器(E-1)廻り運転データ (生成ガス流量別)

予熱器(E-1)										
	E-1 廃水 (入口)	E-1 廃水 (出口)	E-1 処理水 (入口)	E-1 処理水 (出口)	ΔT_{lm}	ΔQ 廃水	U 総括 伝熱係数	A 伝熱 面積	廃水 流量	生成 ガス 流量
運転中 平均値	°C	°C	°C	°C	°C	MJ/h	kJ/m ² h°C	m ²	kg/h	kg/h
ガス少 (5500h)	17.7	226.0	265.2	47.0	34.0	212	2,018	3.09	235.4	3.8
ガス中 (2700h)	25.0	233.0	269.2	56.0	33.5	212	2,048	3.09	236.0	5.0
ガス多 (1350h)	14.0	221.0	264.9	48.0	38.7	213	2,058	3.09	238.1	6.5
設計値	40	220	285	154	87.0	194	722	3.09	250.0	15.2
					汚れ係数 γ	0.0002 m ² h°C/kJ	—			
					クリーン U_c		2,837			

②評価

本運転において、廃水を 228～233 °Cまで加熱し、処理水温度を 42～58 °Cまで下げることができており、設計値を満足した。

総括伝熱係数 U は 2,500 時間以降から運転時間の経過とともに上昇している状況が確認されたが、変動はわずかであり、U 上昇の原因が推定できないことと、550 時間、1,200 時間の結果から変動範囲と考えられ、U として約 2,000 kJ/m²h°C が約 6,000 時間の運転では確保できると考えられる。また、生成ガス量が大きくなるにつれて U が減少することも確認されたが設計値 (772 kJ/m²h°C) と比較すると高い数値が示されており、熱交換器の性能が当初の計画を上回っていることが確認された。

このことから、汚れ係数は、設計時に仮定した 0.0002 m²h°C/kJ (重油相当) よりも低い値に設定できることが確認された。

(2)-2 加熱器 (E-2)

① 運転

機器仕様： 型式 二重管熱交換器
 伝熱面積 3.70 m²
 廃水流量 250 kg/h
 廃水温度 IN/OUT 220 °C /310 °C
 熱媒温度 IN/OUT 330 °C /300 °C

確認事項： 実測値が所定能力（設計値）を満足すること。

表 3 に加熱器 (E-2) 廻りの運転データを示した。

表 3 加熱器 (E-2) 廻り運転データ

加熱器(E-2)										
	E-2 廃水 (入口)	E-2 廃水 (出口)	熱媒ボイラ 熱媒 (出口)	熱媒ボイラ 熱媒 (入口)	ΔT_{lm}	ΔQ 廃水	U 総括 伝熱係数	A 伝熱 面積	廃水 流量	反応塔 温度
運転中 平均値	°C	°C	°C	°C	°C	MJ/h	kJ/m ² h°C	m ²	kg/h	°C
550h	229.4	304.9	306.8	291.4	22.8	102	1,209	3.70	238.6	280.3 (b 中段)
1,200h	230.6	308.4	312.0	293.3	22.9	107	1,263	3.70	237.9	283.0 (b 中段)
2500h	229.3	305.5	310.5	289.3	22.1	103	1,260	3.70	237.6	281.7 (b 中段)
4,000h	232.9	301.1	312.8	284.1	26.4	96	983	3.70	240.0	282.0 (b 中段)
5,700h	228.0	299.1	312.7	279.6	28.5	98	929	3.70	240.3	279.0 (b 中段)
設計値	220	310	330	300	43.3	130	811	3.70	250.0	285
						汚れ係数 γ	0.0002 m ² h°C/kJ	-		
						クリーン U_c	2,063			

② 評価

当初は熱媒を加熱器に 330 °C で供給して廃水温度を 220 °C から 310 °C に上げる計画であったが、熱媒ボイラを安定して運転するためにボイラ出口

での熱媒温度の設定を 316 °Cに変更したため、廃水温度を 310 °Cまで上げることはできなかった。また、2-2(2)-1 に記したように、予熱器 (E-1) の性能が設計以上に出たため、本熱交換器への負荷は小さくなり交換熱量 ΔQ は設計より小さな値となった。 ΔQ が設計より小さな値であったため、設計値と実測値を比較した単純な評価は困難であるが、U は運転時間の継続により低下は見られるものの設計値以上の数値を示した。

R-1b 中段の温度を併記したが、平均目標値である 285 °Cより若干低い 280 °C程度を維持することができた。処理水の TOC は十分に低く、分解に必要な温度が確保できたと考える。

(2)-3 冷却器 (E-3)

①運転

機器仕様： 型式 二重管熱交換器

伝熱面積 2.78 m²

廃水流量 250 kg/h

処理水温度 IN/OUT 154 °C / 40 °C

冷却水温度 IN/OUT 32 °C / 37 °C

確認事項： 実測値が所定能力（設計値）を満足すること。

表 4、表 5 に冷却器 (E-3) 廻りの運転データを示した。

表 4 冷却器 (E-3) 廻り運転データ

冷却器 (E-3)										
	E-3 処理水 (入口)	E-3 処理水 (出口)	E-3 冷却水 (入口)	E-3 冷却水 (出口)	ΔT_{lm}	ΔQ 処理水	U 総括 伝熱係数	A 伝熱 面積	廃水 流量	生成ガス 流量
運転中 平均値	°C	°C	°C	°C	°C	MJ/h	kJ/m ² h°C	m ²	kg/h	kg/h
550h	42	20.5	21.4	23.5	-	22	-	2.78	238.6	6.5
1,200h	48	19.5	20.1	26.3	-	29	-	2.78	237.9	6.5
2500h	55	19.0	18.2	28.7	7.4	36	1,750	2.78	237.6	5.0
4,000h	58	27.1	27.4	37.3	-	32	-	2.78	240.0	3.8
5,700h	50	21.4	21.6	29.1	-	29	-	2.78	240.3	4.2
設計値	153.5	40.0	32.0	37.0	40.5	116	1,030	2.78	250.0	5.56
						汚れ係数 γ	0.0002 m ² h°C/kJ			
						クリーン U_c		3,519		

表5 冷却器(E-3)廻り運転データ (生成ガス流量別)

冷却器(E-3)										
	E-3 処理水 (入口)	E-3 処理水 (出口)	E-3 冷却水 (入口)	E-3 冷却水 (出口)	ΔT_{lm}	ΔQ 処理水	U 総括 伝熱係数	A 伝熱 面積	廃水 流量	生成ガス 流量
運転中 平均値	°C	°C	°C	°C	°C	MJ/h	kJ/m ² h°C	m ²	kg/h	kg/h
ガス少 (5500h)	47	18.2	18.0	24.0	4.8	29	2,173	2.78	235.4	4.2
ガス中 (2700h)	56	26.0	25.6	35.8	5.0	30	2,158	2.78	236.0	5.5
ガス多 (1350h)	48	12.5	11.2	22.0	8.2	36	1,579	2.78	238.1	7.8
設計値	153.5	40.0	32.0	37.0	40.5	116	1,030	2.78	250.0	5.56
						汚れ係数 γ	0.0002 m ² h°C/kJ	-		
						クリーン U_c		3,519		

②評価

本運転において、処理水温度を 40 °C以下に冷却できることを確認した。

2-2(2)-1 に記したように本熱交換器のプロセス側流体（処理水）において前段にある予熱器（E-1）の交換熱量が設計値を大きく上回っていたため、E-3 での交換熱量 ΔQ が小さくなった。 ΔQ が設計より小さな値であったため、設計値と実測値を比較した単純な評価は困難であった。

尚、本運転では外気による冷却の影響が大きく、処理水出口温度と冷却水入口温度が逆転する現象が起り、総括伝熱係数を算出することができない場合があった。

また、生成ガス量の増大と共に交換熱量 ΔQ の増大およびUの減少が見られ、高温側（チューブ側/処理水側）での流動の影響、すなわち気相部分増大による流動性増大からの交換熱量増および気相部分増大による流体側伝熱抵抗の増大が考えられる。

(3) エネルギー収支

熱バランスの例として運転時間 788~1100 時間における系内の各流体の熱量を図 1 1 に示した。図中 i は入口温度 (14°C) を基準とした流体の持つエンタルピー、 Δi は熱交換器での交換熱量、 Q は生成ガスからの熱媒ボイラおよび回収ガス側への持ち込みエネルギーを発熱量ベース (HHV: 高位発熱量) で示した。計算は対象期間における流量、温度、組成の測定値平均に対し、プロセスシミュレータ²⁾等によった。

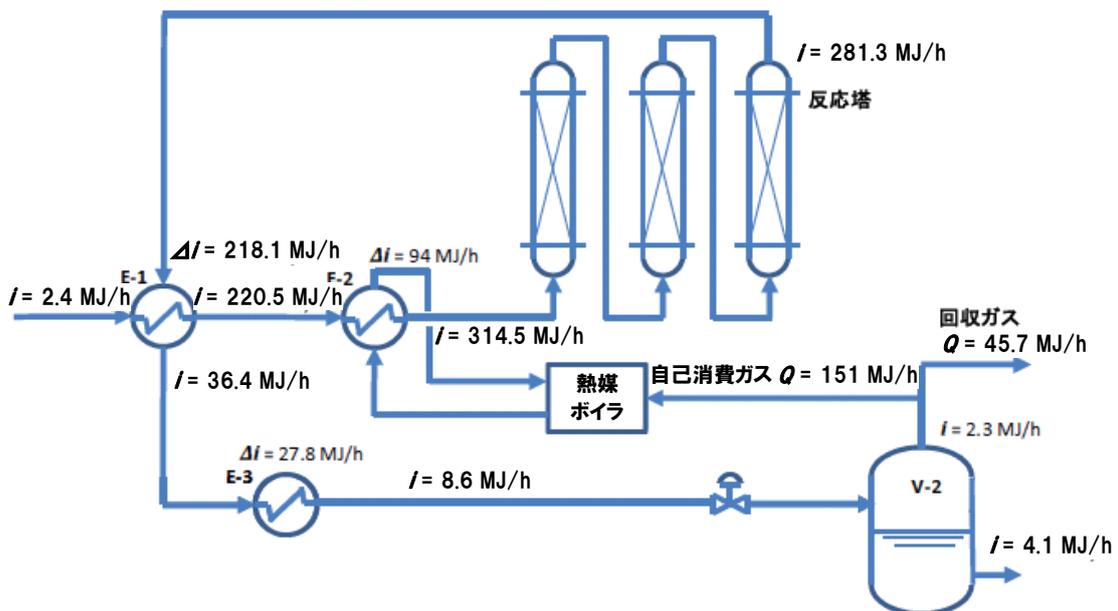


図 1 1 系内の各流体の熱量 (TOC 16, 600 mg/L)

原水 (廃水) は予熱器 (E-1) により処理水を用いて加熱され、加熱器 (E-2) で熱媒により反応に適正な温度まで加熱され、反応塔に送られる。反応塔では原水中の有機物の分解によりメタンを主成分としたガス (生成ガス) が生成する。反応を終了した処理水および生成ガスは、E-1 でその熱を原水側に回収し、冷却器 (E-3) で冷却した後、処理水タンク (V-2) で気液分離を行い排出される。

生成ガスは処理水タンク (V-2) において処理水から分離され、一部を熱媒ボイラでの燃料として供給し、余剰ガスは他の設備の燃料として利用可

能なガスとして回収される（回収ガス）。

本システムでは常温から反応塔入口温度まで廃水を昇温するのに必要な熱エネルギー（実測値としての反応塔入口温度 309℃、 $i = 314.5$ MJ/h）を廃水から得られたガスを燃料に用いることにより系内で賄うことができ、外部からの熱エネルギーの供給は不要である。

運転時間 788～1100 時間における平均的な廃水の TOC 濃度である TOC 16,600 mg/L の場合について計算した本システム全体の熱挙動（熱精算図）を、図 1 2 に示す。またこの結果から、本プロセスによる処理の対象となる代表的な廃水 TOC 濃度である TOC 30,000 mg/L の場合についての熱精算図を、図 1 3 に示す。熱精算図中、流体の保有するエネルギーは有機物の高位発熱量を含めた値とし、冷却・排出損失とは処理水が E-1 出口で系外に持出す熱量である。

廃水 TOC 16,600 mg/L の場合、生成するガスの内熱媒ボイラでの自己消費分として使用される 151 MJ/h 分に加えて、回収ガスとして 45.7 MJ/h を創出することができる。廃水中の有機物の発熱量は 210.1 MJ/h であるため、この場合のエネルギー効率（=回収ガスの発熱量 / (廃水中の有機物の発熱量 + 投入エネルギー)）は 21.5 %となる。

また、廃水 TOC 30,000 mg/L の場合についても同様の計算を行うと、生成するガスの内熱媒ボイラでの自己消費分として使用される 151 MJ/h 分に加えて、回収ガスとして 204.5 MJ/h を創出することができる。この場合は廃水中の有機物の発熱量は 379.7 MJ/h であるため、エネルギー効率（=回収ガスの発熱量 / (廃水中の有機物の発熱量 + 投入エネルギー)）は 53.5 %となる。

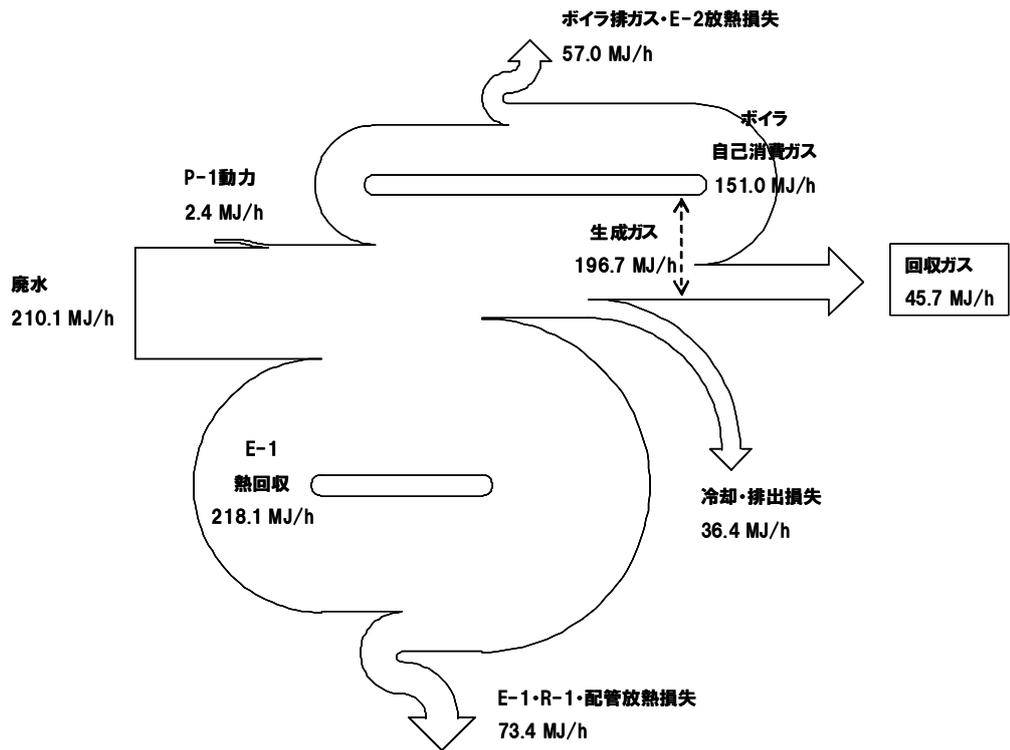


図 1 2 熱精算図 (TOC 16,600 mg/L)

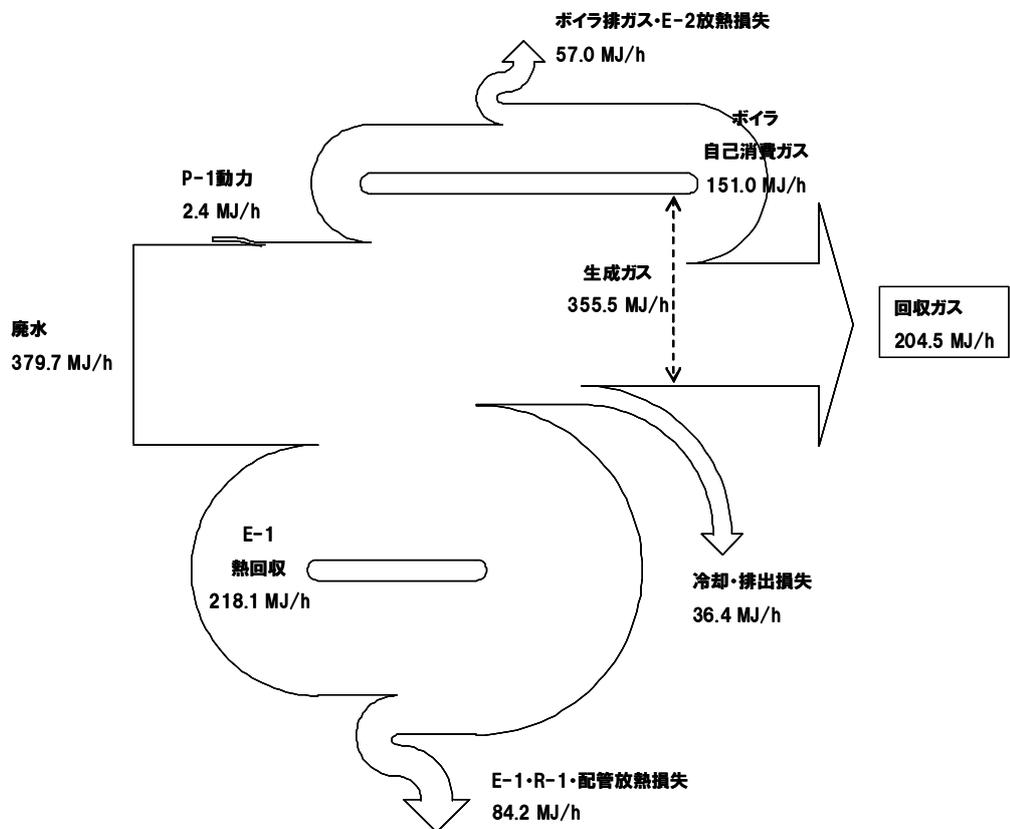


図 1 3 熱精算図 (TOC 30,000 mg/L)

(4) 触媒活性の検証

①結果

約 560 時間の運転後、約 4,000 時間の運転後、約 6,000 時間の運転後の 3 回、反応塔 (R-1a、R-1b、R-1c 塔の 3 塔) を開放し、充填していた触媒を各塔層状に 9 分割して抜き出した。各触媒層の名称は塔頂から順に a-1、a-2、…、a-9、b-1、…、b-9、c-1、…、c-9 とした (すなわち、a-9、b-9、c-9 が各塔において最も塔底に近い触媒層)。

取り出した触媒の能力を確認するために、各触媒をラボ試験装置に充填して活性評価試験を行った。比較のため、使用前触媒についてもこの試験を行った。試験より求めた触媒活性を図 1 4 に示す。

※活性比率：使用前触媒の活性を 100 としたときの相対比率。

(活性比率が 100 %に近い程、活性低下が進行していないことを表す)

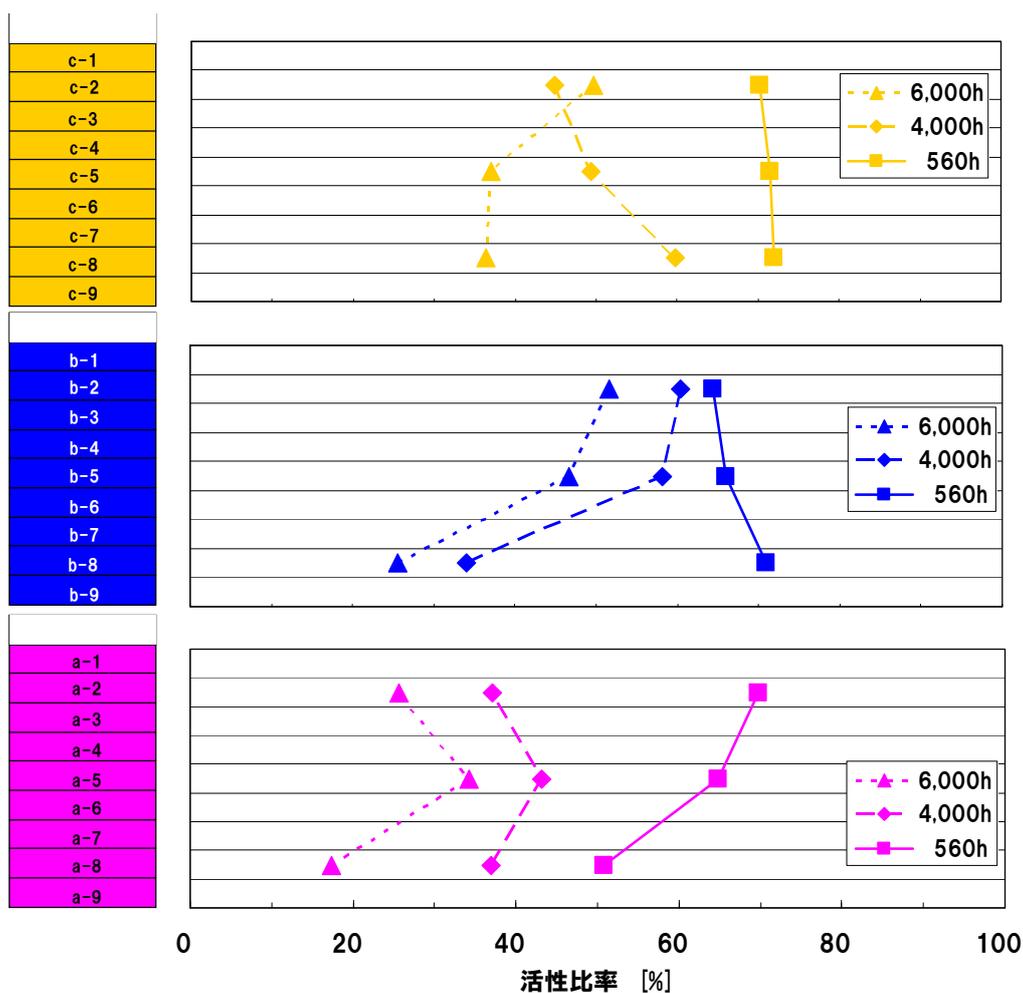


図 1 4 触媒活性の経時変化 (0h=100%)

触媒の形状や表面付着物の有無等を調べるために、触媒表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。結果の一例を図 1 5 ~ 図 1 8 に示す。

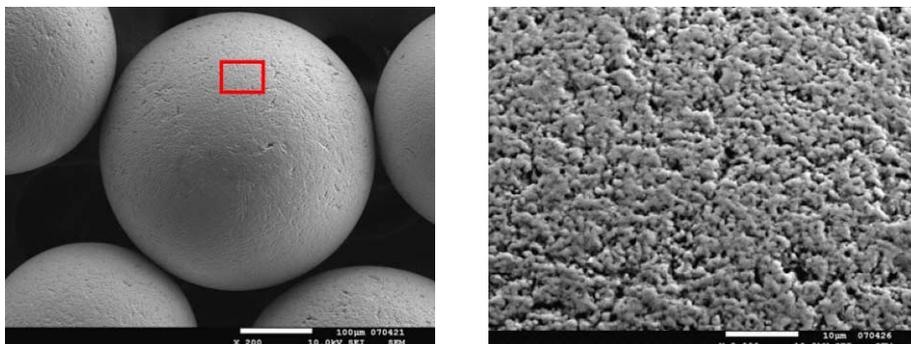


図 1 5 使用前触媒の SEM 像 (左 : 200 倍、右 : 2,000 倍)

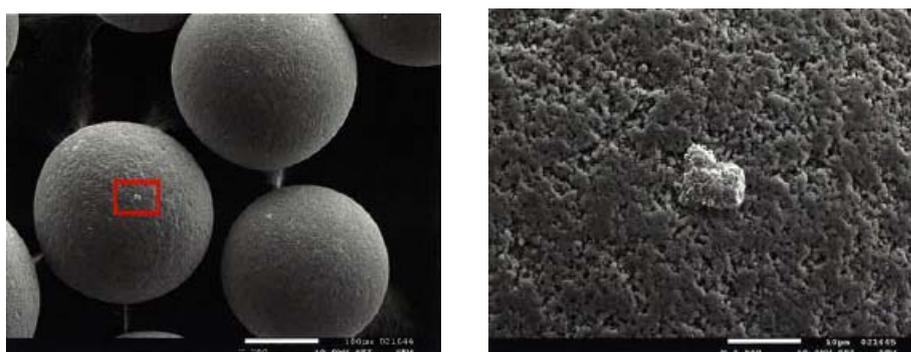


図 1 6 560 h 運転後触媒(c-2)の SEM 像 (左 : 200 倍、右 : 2,000 倍)

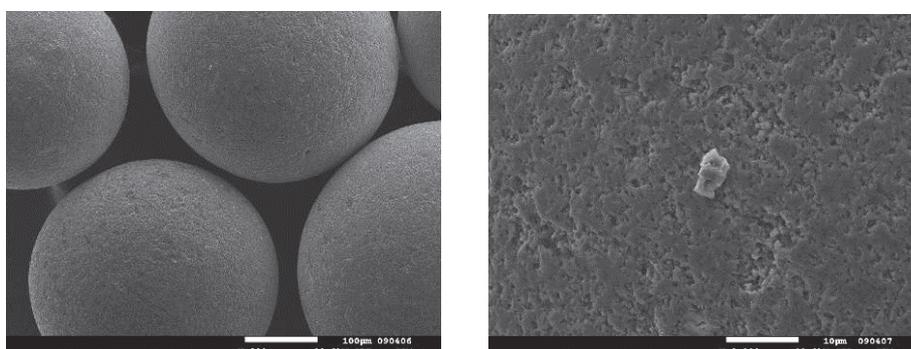


図 1 7 4,000 h 運転後触媒(c-2)の SEM 像 (左 : 200 倍、右 : 2,000 倍)

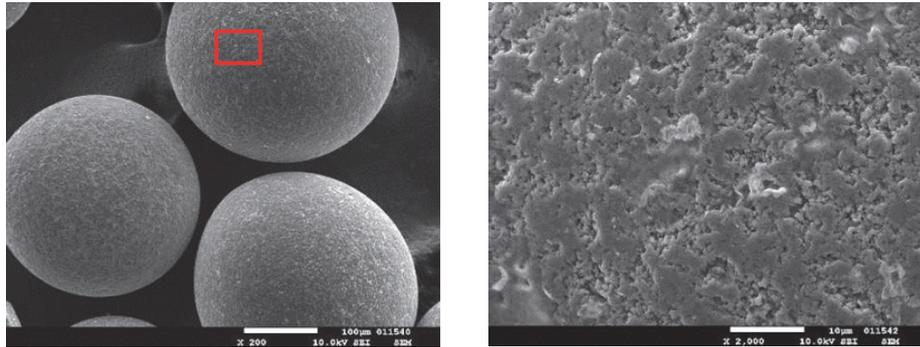


図 1 8 6,000 h 運転後触媒(c-2)の SEM 像 (左 : 200 倍、右 : 2,000 倍)

触媒活性に影響を及ぼすと考えられる物性について測定した。

- BET 比表面積 : N_2 ガス等を用い、圧力を変化させて各圧力におけるガスの吸着量を測定することで求まる吸着等温線に対し、BET 吸着理論を仮定して求める比表面積。今回の測定では、液体窒素温度での N_2 吸着による 1 点 BET 法で行った。
- 全細孔容積 : 水銀圧入法により測定した。細孔径 $1 \mu m$ 以下の細孔容積を全細孔容積とした。
- バルク Ni 濃度 : 触媒全体としてのニッケル含有濃度。X 線マイクロアナライザーを用い、波長分散型 X 線分析法 (WDX) により測定した。
- 金属表面積 : 触媒全体に含まれるニッケル微粒子の表面積であり、一般的に活性と相関がある指標である。パルス吸着装置を用い、水素吸着量を測定することで求めた。
- Ni 酸化物比率 : ニッケルの総量のうち、酸素化合物となったニッケルの割合。ニッケルは酸化により活性が低下する。X 線光電子分光装置を用い、XPS 測定により求めた。この分析は触媒表面から数 nm 程度の深さまでの情報が得られる。

後の考察において分析結果の中で触媒活性低下に特に影響を及ぼしていたと思われる、全細孔容積の経時変化を図19、Ni 酸化物比率の経時変化を図20に示す。

※全細孔容積比率：使用前触媒の値を100%としたときの相対比率。

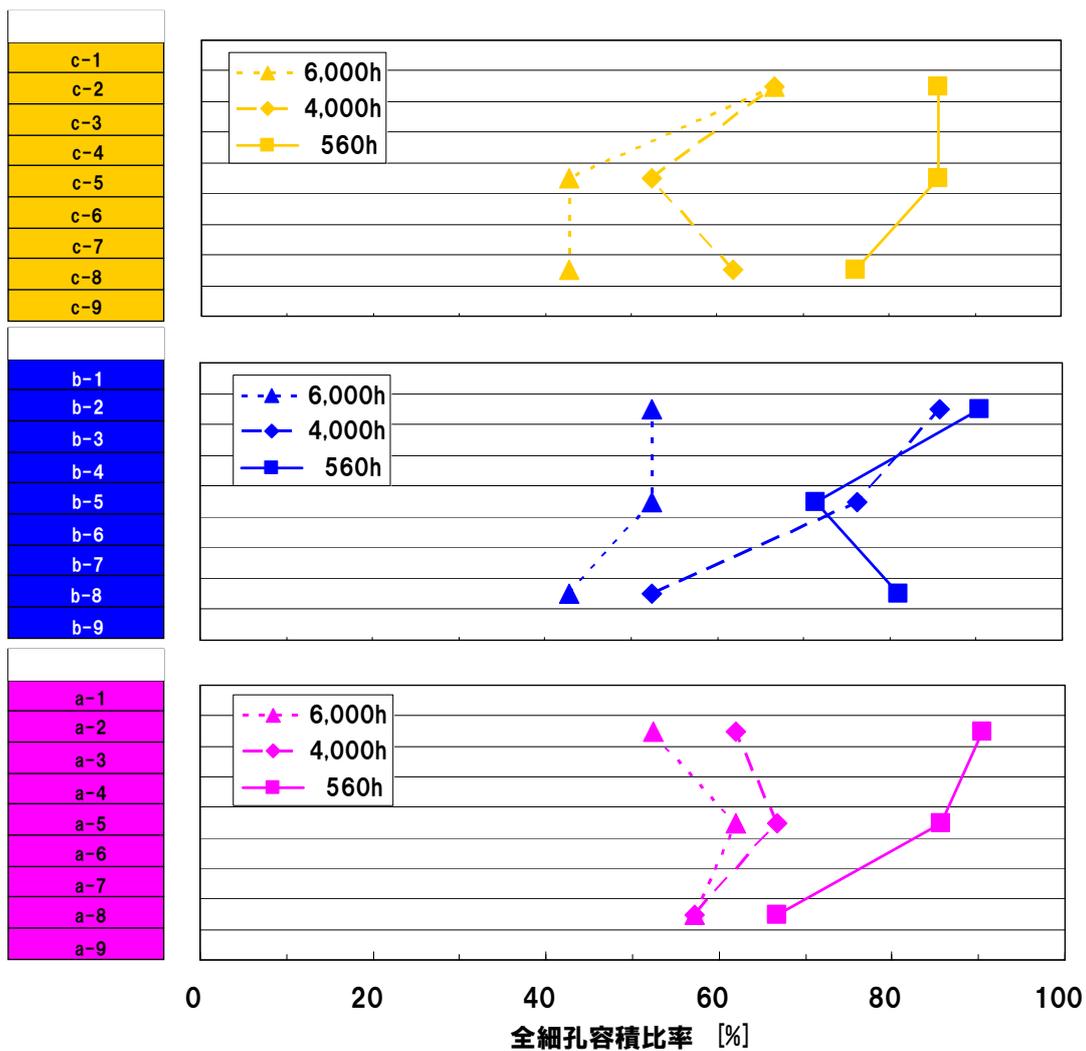


図19 全細孔容積の経時変化 (0h=100%)

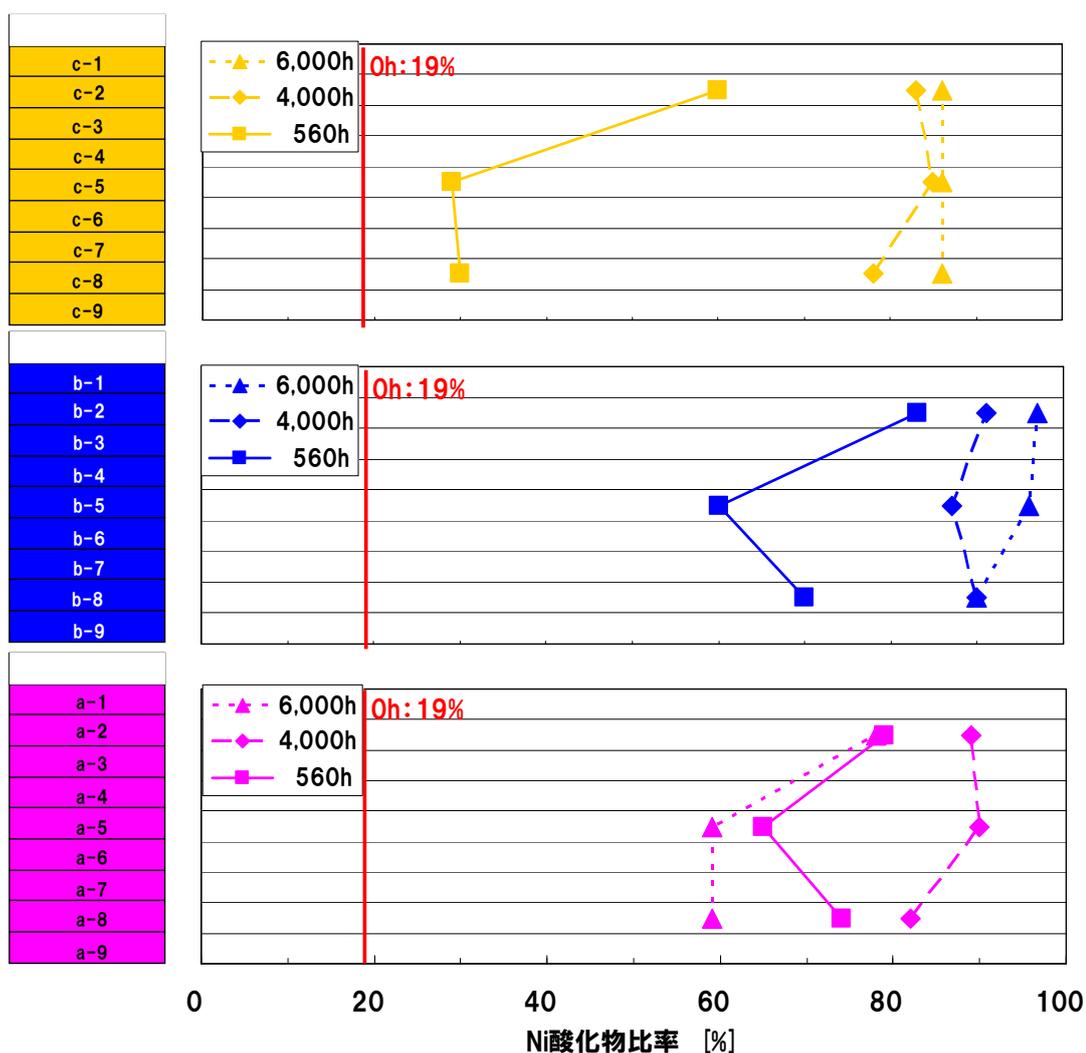


図 20 Ni 酸化物の経時変化 (0h=19%)

活性金属などが触媒表面から内部にかけてどのように分布しているかを明らかにするため、触媒断面の元素分析を行った。その結果、触媒表面に比べて触媒内部の酸素原子の割合は少ないことが分かった。

②評価

活性評価試験の結果、触媒活性は運転時間経過とともに緩やかに低下し、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。

最も活性が低くなっていたのは触媒 a-8(図 1 4)であり、ここでは初期活

性の 20 %程度に活性が低下していた。この原因として、触媒 a-8 は直列に接続した 3 塔の反応塔の中で最も入口に近く温度が高い場所に位置し、常に有機物濃度が高い廃水が通過するため、充填された全触媒の中でも負荷が高い環境に置かれていたことが考えられる。

以下、触媒活性低下要因を、分析結果から考察する。

分析項目の中で、全細孔容積は運転時間経過に対して減少傾向にあった。これより、付着物などによる細孔の閉塞が進行していることが触媒活性低下の一要因であったと考えることができる。

また、Ni 酸化物比率は、使用前触媒では 19 %であったのに対し、運転時間経過に対して増加した。このことから、触媒表面の金属ニッケルが酸化ニッケルに変化したことも触媒活性低下の一要因であったと考えられる。なお、今回測定した Ni 酸化物比率は、分析範囲が触媒表面から数 nm の深さの範囲であったが、断面の元素分析の結果からは触媒内部の酸素原子の増加が少ないことが分かった。したがって、廃水処理にともなうニッケルの酸化は表面から進行していくと考えられる。

その他、触媒表面が付着物等で覆われると触媒活性の低下が起こると考えられるが、触媒表面の電子顕微鏡観察の結果、今回の運転において、触媒表面に顕著な付着物は確認されなかった。しかし、微量ながら付着物は存在し、全ての位置の触媒において確認された。触媒劣化の主要因ではないが、わずかながら影響した可能性はある。また、表面の元素分析において、触媒表面から微量の Si、S や Fe が検出された。触媒活性低下の進行度合から考えるとこれも主要因ではないと思われるが、一部影響を与えた可能性はある。

以上のことから、今回の分析項目のうち、特に全細孔容積と Ni 酸化物比率が触媒活性の低下と関連する物性であり、細孔の閉塞と金属ニッケルの酸化の進行が主要な活性低下要因であったと言える。

(5) 材料健全性の検証

本技術開発においては、高温、高圧力条件での運転となるので、装置に使用する材質についての耐食性を検証する必要がある。材質としては、耐食性が高く比較的安価な SUS316L の使用を想定しているため、この材質の試験片を製作し、反応塔の内部に設置することで当該材質について耐食性を検証した。試験片については JIS G 0576 を参考とした U 字曲げ試験片とした。平板 2 枚を突き合わせ溶接し、これを U 字曲げ加工したものを 2 枚あわせた試験片をボルト、ナットで絞め、応力を加える構造とした（ダブル U ベント試験片）。このようにすることで、溶接による残留応力が存在する部分の腐食状況、隙間腐食、試験片全体の全面腐食が観察できる。

試験片の写真を図 2 1 に示した。試験片についての耐食性の評価方法としては JIS Z 2343-1 に準拠した浸透探傷試験を第三者機関にて実施し、材質評価を行った。



図 2 1 U 字曲げ試験片外観写真

① 結果

試験片は各塔の 3 ヶ所（円周方向 0°、120°、240°）、3 位置（塔内上部、中部、下部）に設置しており、各塔の 1 ヶ所より抜き出した。本事業での連続運転を開始してから 560 h、4,000 h、6,000 h 程度で計 3 回抜出

しを行った。

測定は、外観マクロ観察、染色浸透探傷試験、表面元素の定性・半定量分析、断面ミクロ観察を行った。いずれの測定においても試験片は健全であり、結果の一例として図2.2に6,000 h浸漬の試験片の溶接及び応力負荷部の断面ミクロ観察写真を示す。



図2.2 溶接および応力負荷部断面ミクロ観察

② 評価

いずれの試験片も割れ等の欠損部位は認められず、腐食速度も耐食性評価基準値の0.1 mm/y以下（実測最大0.003 mm/y）であり、この材料の健全性が確保されていると判断できた。

以上の評価により、SUS316L材は本プロセスにおいて6,000 hの運転では問題がないことが確認された。

4. まとめ

水熱ガス化技術は、300 °C、10 MPaG 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。有機物を含む廃水に適用することにより、廃水を処理するとともに、メタンを主成分とするガスを回収することが可能となる。

本事業を通じ、約 6,000 時間にわたり処理安定性を確認し、必要なデータ取得を行うことで当初目標を達成した。

実施内容に対するまとめとプロセスの評価を以下に記す。

1) 処理性能の検証：

本事業では、廃水処理能力 5.5 m³/日のパイロットプラントを工場内に設置し、その工場が発生する廃水に対して約 6,000 時間の処理運転を行った。

廃水の TOC(全有機体炭素;有機物中の炭素の総量)の濃度は、約 3,000 mg/L～約 20,000 mg/L であった。処理水中の TOC 濃度は、運転期間常に 30 mg/L 程度以下であり、TOC 分解率としては 99 %以上の性能を発揮できることが確認できた。また、分解された TOC はほぼ全量がガス化され、その主要成分はメタン (約 75%) および炭酸ガス (約 22%) であり、廃水の濃度の影響は受けなかった。さらに、このガスは熱媒ボイラーの燃料として安定して利用することができた。

このように、水熱ガス化プロセスは、有機物を含む工場廃水を安定して処理することができることが実証された。

2) エンジニアリングデータの取得：

水熱ガス化プロセスは、活性金属を担持した粒状の触媒を充填した触媒塔、熱交換器などから構成される。温度 300 °C、圧力 10 MPaG 程度の領域における反応塔および熱交換器の気液混合流体を適切に制御する必要がある。本事業では、パイロットプラントの運転を通して流動および伝熱特性に関するデータを取得し、設計総括伝熱係数の確認および長期運転に伴う汚れ係数を取得した。

また、運転中のパイロットプラント内に設置した試験片の分析によ

り、SUS316L が設備材料として適していることを検証した。

さらに、反応塔内の触媒を適宜取り出して評価することにより、触媒活性の経時的な変化のデータを取得した。

上記の取得データを活用することにより、今後はより大型の実プラントを高い精度で設計することが可能になる。

3) プロセスの評価：

構成する各機器の効率・熱損失や現実的な熱交換(熱回収)に関するデータをパイロットプラントの運転を通じて取得し、水熱ガス化処理プラントのエネルギー創出性能を評価した。

また、水熱ガス化法は焼却法に比べて、処理コストおよび炭酸ガス排出量が小さくできるとともに、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。このように本事業で開発した水熱ガス化廃水処理プロセスは極めて実現性の高いものであるといえる。

5. 今後の展開

5-1 課題点

本事業を通じて、約 6,000 時間に渡る運転の安定性、処理水質の安定性、生成ガス組成、触媒活性の推移などのデータが得られ、当初の目標を達成できた。

平成 23 年度事業終了時点での技術開発報告書では、運転に伴う熱交換器の汚れによる熱交換性能低下の可能性があり確認が必要と述べたが、その後総括伝熱係数に大きな低下は見られず、今回対象とした廃水については、設計時に想定した重油相当の汚れは生じないと考えられる。ただし、汚れの発生する程度は廃水の性状により異なるため、今後も実機としての経験の中から知見を積み上げて行きたい。

また、今回の約 6,000 時間にわたる運転で現れた事象として反応塔での漸次的な圧力損失の上昇がある。可能性が高い原因の一つとして塔内での

触媒の流動が考えられる。この課題への対応策として、一時的な運転停止が圧力損失の低下に効果があることが分かった。

5-2 事業化の可能性

この度のパイロットプラントによる実証試験により、水熱ガス化プロセスを用いて、実際に工場より排出されている廃水について約 6,000 時間にわたり安定して処理できることが実証できた。実用機設計のためのエンジニアリングデータは取得完了し、本プロセスの核となる技術については完成した。

実証試験により得られた知見を基に、数十～数百 m³/日規模の実用機的设计まで可能となったため、今後は事業として化学工場や半導体工場などへの販売を展開していく。

化学工場などから排出される、有機物を含み生物処理の困難な廃水はこれまで主に焼却により処理されてきた。焼却は燃料を多量に必要とするため、各工場は、経済性の観点から、廃棄物の排出量を削減したり、燃料使用量の少ない設備やエネルギーを回収する設備に変更したりする動向がある。現在焼却プラントを使用している工場において、水熱ガス化プラントに転換することで、廃水処理、エネルギー回収、炭酸ガス排出削減を同時に行うことができるため、事業化の実現性が極めて高い。

水熱ガス化は、従来の処理法である焼却に比べて廃水処理費用を削減できるメリットがある。例えば 200 m³/日の規模で比較を行うと、焼却の場合の処理コストが約 186 百万円/年であるのに対し、水熱ガス化による処理では回収したメタンの有効利用により処理コストが約 113 百万円/年となり、約 73 百万円/年のコスト削減ができる。また、設備費の比較においても焼却プラントが 8～10 億円程度であるのに対し、水熱ガス化プラントは 6～8 億円程度であり、水熱ガス化の導入可能性は高い。

ただし、水熱ガス化は新しい技術であるため、導入を検討している工場にとって上述の設備費を投資する際の障壁を下げることによって普及が一層促進されることが期待できる。そのための方策としては、処理コスト低減のた

めの更なる工夫と、普及初期段階における投資費用低減のための国からの補助金制度の設定とその結果得られる普及拡大効果による設備費等の低減を同時に検討することが効果的である。

1点目の処理コストの更なる低減のための工夫として、具体的には以下のような検討が考えられる。まずは、生物処理のような他の安価な処理方法と組み合わせることにより水熱ガス化プラントでの処理水質を緩和し、全体としての処理コストを低減できるよう最適化を図る検討がある。また、触媒を予め何塔かに分割して充填しておき処理水質の推移に応じて使用する触媒の切り替えを行うなど、触媒の運用方法に工夫を加えることで、さらに処理コストの削減ができる可能性も考えられる。

2点目として、普及初期段階において水熱ガス化プラントを導入する工場に対して国からの補助金制度を設定し導入支援を得ることができれば、投資回収年数が短くなることで新しい技術を用いたプラントであっても各工場の投資意欲を高めることができ、本プロセス導入障壁の緩和につながる。さらにその結果、水熱ガス化プラントが普及することで材料費等を抑えることができ、設備費低減の可能性が生まれる。

本プロセスの導入は炭酸ガス排出量削減による我が国における環境負荷低減に貢献するものであり、上述のような普及促進案は検討に値すると考えられる。

5-3 開発した技術がもたらす効果・環境政策への貢献

本技術開発により、従来焼却処理されていた有機物を含む廃水について新たな処理方法が確立し、大型の実プラントの設計が可能になった。本プロセスの実現により、処理に伴う炭酸ガス排出量を削減し環境への負荷を低減することが可能となる。

水熱ガス化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 m³/日を想定している。例えば 200 m³/日の規模では、水熱ガス化を用いると処理に伴い 3,800 Nm³/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 1,700 円/m³とすることができる。一方、本技術が適用可

能な廃水の処理において従来一般的であった焼却では、そのまま焼却をした場合の処理コストは 15,000 円/m³程度となる。これは対象としている廃水の性状の違いによるもので、水熱ガス化での好ましい濃度（目安として TOC10,000～50,000 mg/L）がそのまま焼却するには薄すぎる濃度であり、揮発性成分が含まれない場合は通常濃縮を行い 2,800 円/m³程度で処理を行う。したがって、有機物濃度としておよそ 10 %以下の場合には処理費用の面から水熱ガス化が有利となる。なお、廃水処理に伴う炭酸ガス排出量は焼却の場合が 11,000 トン/年であるのに対し、水熱ガス化の場合は排出量がゼロを下回り実質-1,900 トン/年となり、焼却に比べて約 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、焼却に代わる処理も求められており、上述のようなメリットのある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、ダイオキシンや NO_x 等の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 m³、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。

参考文献など

- 1) Nobuyuki Matsumoto et al., “Generation of Useful Gas from Industrial Wastewater by Hydrothermal Gasification Process Using Catalyst”, Renewable Energy 2010
- 2) Pro/II, Ver9.1, Invensys Systems Japan, Inc.

(概要を示す図)

目標および成果の概要

1) 処理性能の検証

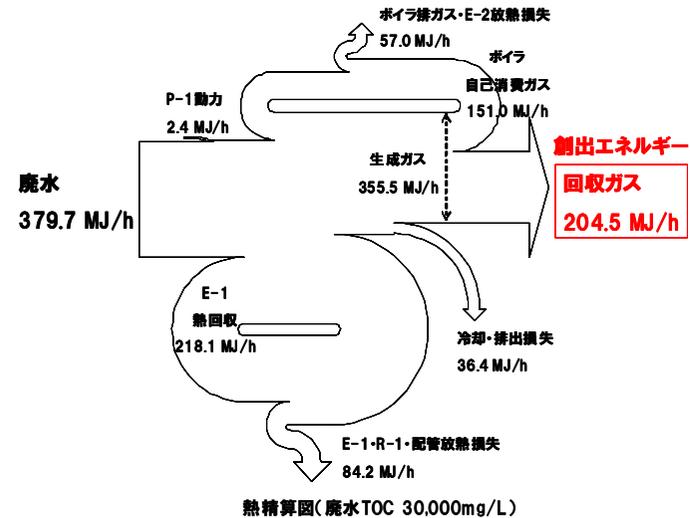
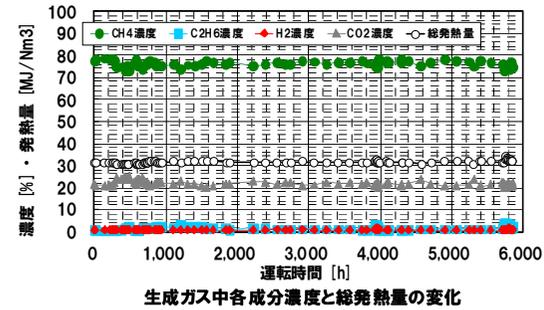
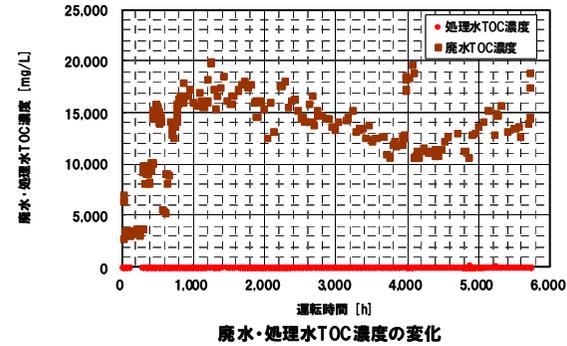
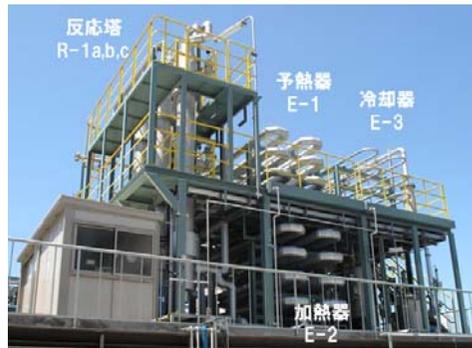
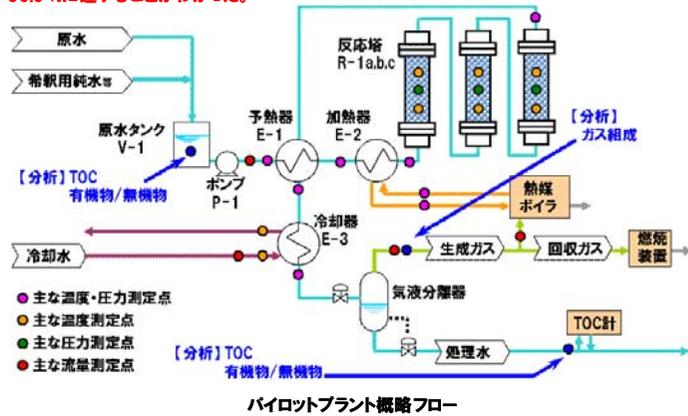
- ・温度・圧力等の運転条件の安定性の確認 ⇒ 良好に制御できた。
- ・処理水質の安定性の確認 ⇒ 処理水の有機物濃度 (TOC) は十分に低く安定していた。
- ・生成ガスの量および組成の確認 ⇒ 理論値通りであり、余剰のガスを取り出すことができた。

2) エンジニアリングデータの取得

- ・反応塔の圧力損失の確認 ⇒ 漸次的に上昇したが、それを低減する方法を見出した。
- ・熱交換器性能 (伝熱係数の経時変化) の確認 ⇒ 今後の設計に用いるべき値を決定した。
- ・触媒活性の検証 ⇒ 経時的な活性低下は想定範囲内であった。
- ・材料健全性の検証 ⇒ SUS316Lを本プロセスの設備材料として使用可能であると確認した。

3) プロセスの評価

エネルギー効率 (= 回収ガスの発熱量 / (廃水中の有機物の発熱量 + 投入エネルギー)) が 53.5% に達することがわかった。



(英文概要)

• Title :

Demonstration Test of Treatment and Fuel Gas Generation Technology for Industrial Wastewater Using Hydrothermal Gasification Process

• Contact :

Nobuyuki MATSUMOTO, Osaka Gas Co., Ltd,

Takio ADACHI, Tsukishima Kankyo Engineering Ltd.

• Summary

The high concentration or toxic organic wastewater 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 technology is the one by which organic materials are decomposed to the fuel gas such as methane in the liquid phase under the condition of 200 - 300 degrees centigrade and 5 - 10 MPaG using the high activity catalyst. The reduction of the operating cost, the energy consumption and the carbon dioxide emission is expected to be achieved when the hydrothermal gasification process is applied to the wastewater treatment.

The pilot plant of the hydrothermal gasification process was designed and installed in a factory which discharged un-biodegradable wastewater. The treatment capacity of the pilot plant was 5.5 m³ of wastewater per day. The pilot plant was being operated for the accumulated time of about 6,000 hours. The effectiveness for the wastewater treatment process of the hydrothermal gasification process is verified and the data such as operation conditions, treatment performance, gas generation performance, heat exchanger performance, facility material corrosion resistance and catalyst activity were collected during the operation of the pilot plant. The commercial plants with the larger treatment capacity can be designed using the data collected in the demonstration test. The wastewater treatment process using hydrothermal gasification technology is ready to be commercialized.

• Keywords :

energy recovery, CO₂ reduction, fuel gas generation, catalyst, wastewater, gasification

(研究成果発表等)

学会発表・投稿

- ・「水熱ガス化技術による工場廃水処理プロセスの開発」(廃棄物資源循環学会 第23回研究発表会、2012年10月)
- ・「水熱ガス化技術によるエネルギー創出型廃水処理プロセスの開発」(日本粉体工業技術協会 粉体技術 2012年12月号)

表彰

- ・エンジニアリング協会 エンジニアリング奨励特別賞 (2012年7月)
- ・日本エネルギー学会 進歩賞(技術部門) (2013年2月)

取材記事

- ・「大阪ガス 廃水処理+メタン生成 13年度受注目指す」(ガスエネルギー新聞 2012年7月25日号)
- ・「工場廃水を燃料ガスに転換、エネルギーとして再利用」(エネルギーフォーラム 2012年9月号)