特集 —— 亜臨界・超臨界流体を反応場とした化学反応と物質創成 ——

亜臨界水を用いるバイオマス廃棄物からの 高効率エネルギー生産技術

Advanced Techniques of Energy Production from
Waste Biomass Using Subcritical Water

佐古 猛^{1,*}

Takeshi SAKO^{1,*}

岡島 いづみ²

Idzumi OKAJIMA²

In this article, recent advances in the utilization of waste biomass with subcritical water were reviewed. In the first application, the mixture of subcritical water and air was used for the incineration of waste biomass containing nitrogen atom completely and safely. In the second, subcritical water was used for the pretreatment of cellulose to accelerate the following cellulase saccharification. In the last, subcritical water was used for the production of powdery fuel from the mixture of waste biomass and plastics.

[subcritical water, biomass, waste treatment, energy production]

1. はじめに

原油の埋蔵量の逼迫と価格の上昇が始まっている現状では、一刻も早くカーボンニュートラルのバイオマスを、高効率で環境負荷の少ない方法により適正処理し有効利用することが求められている。亜臨界水や超臨界水を用いて、バイオマス廃棄物から効率よく燃料を生産したり、熱エネルギーを取り出す技術は、再生可能エネルギーの利用と地球環境保全の実現のために不可欠な技術である。

水は地球上に広く存在し、安価、取り扱いやすい、化学的に安定、環境への悪影響がないといった優れた性質を持つ溶媒である。この水を 150°C 以上、0.5 MPa 以上の亜臨界水や超臨界水にすると、水と熱エネルギーのみで有機廃棄物を処理できるというクリーンプロセス、多量の水分を含むバイオマス廃棄物を脱水や乾燥なしで処理できるという省エネルギープロセス、バイオマス廃棄物から有用な燃料や

エネルギーの生産といった様々な用途に使用できるという多目的プロセスの実現が可能になる。ここでは初めに亜臨界・超臨界水の特異な性質を示した後、近い将来、実用化が期待される亜臨界水によるバイオマス廃棄物からのエネルギー生産技術を紹介する。

2. 亜臨界・超臨界水とは？

Fig. 1 に水の温度—圧力線図を示す。ここで水の臨界温度は 374°C、臨界圧力は 22.1 MPa である。超臨界水とは水の臨界温度以上、臨界圧力以上の高温高压の濃い水蒸気である。一方、亜臨界水とは、水の臨界温度以上、臨界圧力以下の高温中圧の水蒸気（図中では亜臨界水 1 と表記）と、水の臨界温度以下で飽和水蒸気圧以上の中温中圧の液体水（図中では亜臨界水 2 と表記）のことである。400~650°C、10~30 MPa の超臨界水と亜臨界水 1 は、液体と気体の両方の性質を併せ持っている。例えば、密度は

¹ 〒432-8561 静岡県浜松市中区城北 3-5-1 静岡大学大学院 創造科学技術研究部 エネルギーシステム部門
Graduate School of Science and Technology, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Naka-ku, Hamamatsu 432-8561

² 〒432-8561 静岡県浜松市中区城北 3-5-1 静岡大学工学部 物質工学科
Department of Materials Science and Chemical Engineering, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Naka-ku, Hamamatsu 432-8561

* Electronic address: ttsako@ipc.shizuoka.ac.jp

Fig. 1. (Color online) Temperature-pressure phase diagram of pure water.

室温の液体水（ 1 g/cm^3 ）の $0.03 \sim 0.4$ 倍程度であり、 100°C 、 0.1 MPa の水蒸気に比べて数十～数百倍大きい。一方、粘性率は気体並みに低く、自己拡散係数は液体と気体の中間程度である。つまり超臨界水と亜臨界水 1 は気体分子と同程度の大きな運動エネルギーを持ち、液体の $1/10$ 程度の密度を持つ非常にアクティブな流体といえる。一方、 $150 \sim 350^\circ\text{C}$ 、 $0.5 \sim 25 \text{ MPa}$ の亜臨界水 2 は大きな加水分解力を持つ中温中圧の液体水である。また亜臨界水や超臨界水は温度、圧力を制御することにより密度や溶解度等のマクロな物性から、流体分子の溶媒と構造等のミクロな物性・構造まで連続かつ大幅に制御することができる。

更に亜臨界・超臨界水は誘電率やイオン積という反応場に大きな影響を与えるパラメータを容易に制御できる。誘電率は溶媒の極性の尺度であり、溶媒は誘電率の近い値の物質をよく溶解する。例えば、室温、大気圧下の液体水の誘電率は約 80 であり、この時には誘電率の低い炭化水素（例えばベンゼンの誘電率は 2.3）は溶解しない。しかし超臨界水や亜臨界水 1 では $1 \sim 10$ 程度と、無極性～弱極性の有機溶媒並みの値（例えば 700°C 、 10 MPa の亜臨界水 1 の誘電率は 1.1）となるため、ベンゼンのような誘電率の低い有機物を溶解するようになる。一方、液体状態の亜臨界水 2 では、誘電率は $15 \sim 45$ と弱～中極性の溶媒並になるので、多くの有機物を溶解できる。また水のイオン積は室温、大気圧下では

$10^{-14} \text{ mol}^2/\text{kg}^2$ であるが、 $400 \sim 650^\circ\text{C}$ 、 $10 \sim 30 \text{ MPa}$ の超臨界水と亜臨界水 1 では $10^{-15} \sim 10^{-29}$ 程度まで低下する。一方、亜臨界水 2 では、 $120 \sim 350^\circ\text{C}$ において、 $10^{-12} \sim 10^{-11}$ と、室温、大気圧下でのイオン積の $100 \sim 1000$ 倍になる。このように亜臨界・超臨界水は温度や圧力を変えることにより、単一溶媒でありながら水溶性から非水溶性の特性を示し、イオン反応場からラジカル反応場までを提供することができる。

3. 亜臨界水によるバイオマス廃棄物からのエネルギー生産事例

3.1 二段式亜臨界水酸化法によるバイオマス廃棄物のクリーン燃焼・熱エネルギー回収技術

この技術[1]で使用する亜臨界水は、Fig. 1 中の亜臨界水 1 であり、水の臨界温度以上、臨界圧力以下的高温で加圧された水蒸気である。これまで多くの有機廃棄物処理では $600 \sim 650^\circ\text{C}$ 、 $25 \sim 30 \text{ MPa}$ といった臨界温度以上、臨界圧力以上の超臨界水が用いられてきた。この水は非常に大きな分解力を持っており、更に酸素等の酸化剤を加えるとどのような有機廃棄物でも短時間に完全分解できるが、一方で処理条件が過酷でエネルギー多消費、耐熱・耐圧反応器が高価になる等の理由のために、一部を除いて実用化があまり進んでいない。そのために、無害で大きな分解力を持つ高温高压水の利点を生かしつつ、温度、圧力といった分解条件を緩和することが強く望まれている。

筆者らは Fig. 2 に示すように、 $400 \sim 450^\circ\text{C}$ 、 $8 \sim 10 \text{ MPa}$ 、処理時間 $10 \sim 20$ 分で運転する亜臨界水中無触媒酸化反応器と、 $380 \sim 400^\circ\text{C}$ 、 $8 \sim 10 \text{ MPa}$ 、処理時間約 1 分以内で運転する亜臨界水中接触酸化反応器を直列につないだ二段式亜臨界水酸化装置を開発し、多種類のバイオマス廃棄物を上記の装置を用いて安全な無機ガスと水まで完全かつクリーンに酸化分解（亜臨界水中での燃焼といえる）し、発生する燃焼エネルギーを回収し有効利用する技術を開発した。すなわち従来の超臨界水を用いた酸化分解技術よりも、温度を $200 \sim 250^\circ\text{C}$ 、圧力を $10 \sim 15 \text{ MPa}$ 下げることにより、省エネルギー性と経済性と操作性に優れた新しいバイオマス廃棄物の完全処理＋熱エネルギー回収プロセスの開発を目指している。また反応条件の緩和による高温高压水の分解力の低下を補うために、高性能、長寿命、安価な固体触媒を

Fig. 2. (Color online) Outline of 2-step subcritical water oxidation process.

Fig. 3. (Color online) Pilot plant of 2-step subcritical water oxidation process.

採用している。

Fig. 3 に、我々が開発した二段式亜臨界水酸化用パイロットプラントの外観を示す。この装置は、主に(1)バイオマス廃棄物供給ユニット、(2)酸化剤(圧縮空気)供給ユニット、(3)水供給ユニット、(4)第一段反応器(無触媒酸化)、(5)第二段反応器(触媒酸化)、(6)生成物回収ユニット、(7)高圧用熱交換器・発電ユニット、(8)制御盤ユニットより構成されている。バイオマス廃棄物の処理量は最大 30 kg/h である。バイオマス廃棄物は高濃度のスラリー状態にして高圧ポンプから第 1 段反応器に連続的に圧入している。

Fig. 4 に、二段式亜臨界水酸化装置を用いて下水汚泥を処理した時、排水中の TOC 濃度と炭素分の燃焼率の経時変化を示す。ここで炭素分の燃焼率 R は、単位時間当たりの下水汚泥中の炭素重量 A 、排水中の有機炭素重量 B 、固体残渣中の有機炭素重量 C から、 $R = (A - B - C) / A$ で計算した。処理条件は、第一段反応器の温度及び圧力は 413°C, 8 MPa, 第二段反応器は 384°C, 8 MPa, 酸素比は 1.3 である。ここで TOC 濃度の目標値は、排水中の COD 排出基準の 120 mg/L から、TOC 換算では

Fig. 4. (Color online) Time dependence of combustion efficiency of carbon and TOC concentration in drainage in sewage sludge treatment. (1st reactor: 413°C, 8 MPa, 17 min, 2nd reactor: 384°C, 8 MPa, 0.4 min, O_2 supply ratio = 1.3)

Fig. 5. (Color online) Time dependence of concentration of nitrogen in nitrogen-containing compound in sewage sludge treatment. (1st reactor: 413°C, 8 MPa, 17 min, 2nd reactor: 384°C, 8 MPa, 0.4 min, O_2 supply ratio = 1.3)

$120 \times 12 / 32 = 45$ より、45 mg/L 以下とした。排水中の TOC 濃度は、処理開始 2 時間までは上昇傾向で最大 7 mg/L となったが、それ以降は減少し 4 時間以降は 2 mg/L 前後と非常に低濃度で安定し、目標値である 45 mg/L の 1/20 以下になった。この時、炭素分の燃焼率は 99.99% とほぼ完全燃焼を達成できた。

同じ排水中の無機態窒素濃度の経時変化を Fig. 5 に示す。ここで全無機態窒素濃度は、

$$\begin{aligned} \text{全無機態窒素濃度}[\text{mg/L}] \\ = \text{アンモニア態窒素濃度}[\text{mg/L}] \times 0.4 \\ + \text{硝酸態窒素濃度}[\text{mg/L}] \\ + \text{亜硝酸態窒素濃度}[\text{mg/L}] \end{aligned}$$

で定義される濃度であり、目標値は排水の排出基準

である 100 mg/L 以下である。11 時間の処理時間の間、硝酸態窒素は平均で約 20 mg/L、亜硝酸態窒素は約 5 mg/L、アンモニア態窒素はほぼゼロであり、全無機態窒素濃度は約 25 mg/L と、目標値である 100 mg/L の約 1/4 まで下げることができた。これらの結果から、二段式亜臨界水酸化法により、後処理の不要なクリーンな排水として外界に排出できることが明らかになった。

家畜排せつ物や下水汚泥のように窒素分の含有率が高いバイオマス廃棄物を亜臨界水中で酸化処理すると、含まれている有機分は無害な二酸化炭素、水、窒素ガスまで変換されて系外に排出される。一方、空気中で焼却すると、主に窒素分に起因するアンモニアや窒素酸化物といった悪臭や有害成分が大量に生成し、外界に放出されて深刻な環境問題を引き起こしている。更に含水率が高いために未燃の固体残渣が大量に残る恐れもある。

バイオマス廃棄物中の無機物について、亜臨界水酸化処理すると大部分は酸化物になり、固体として第一段反応器の底部から回収される。農業廃棄物や家畜排せつ物等を処理すると、この無機物中に作物が成長する際に必要で、資源の枯渇が問題となっているリンが多く含まれていることから、回収して無機肥料として利用できる。第一段反応器から回収した固体残渣は、Figs. 4, 5 の処理条件では有機分を全く含んでおらず、無機分のみだった。この残渣の組成はカルシウム 31%, リン 8.5%, マグネシウム 4.7%, カリウム 0.6% であり、植物の肥料となるリンやカリウムが含まれていた。

以上の結果、二段式亜臨界水酸化法によりバイオマス廃棄物を処理すると、外界に排出するのはクリーンな排水、排ガス、肥料として有効利用できる無機残渣、そして 400°C 付近の排熱と、有効利用できるものと無害なものだけである。

3.2 亜臨界水加水分解 + 酵素糖化によるペーパースラッジからのバイオエタノール原料の製造技術

日本国内において、再生紙を製造する過程で年間 550 万トンのペーパースラッジと呼ばれる製紙汚泥が発生する。ペーパースラッジは 60 wt% 以上の水分を含んでおり、焼却処理には多大なエネルギーを必要とする。しかし現状では他に有効な利用方法はなく、焼却した後、灰の一部をセメント原料として再利用し、残りの大半は埋め立てられている。そこで我々はペーパースラッジを臨界温度以下、飽和水

Fig. 6. (Color online) Outline of bioethanol production process from paper sludge.

蒸気圧以上の亜臨界水 2 で加水分解した後に酵素糖化を行うことで、ペーパースラッジ中のセルロースからバイオエタノールの原料であるグルコースを高収率で生成するための研究開発を行っている[2]。

Fig. 6 に、現在開発中のペーパースラッジを用いたバイオエタノール生産技術の概略を示す。ペーパースラッジを亜臨界水加水分解し、その後セルラーゼ酵素により糖化して、グルコースを生産する。そしてグルコースのエタノール発酵によりバイオエタノールを生産する。この時、技術的に難しい点は、グルコースの過分解によるフルフラール類の生成抑制である。5-ヒドロキシメチルフルフラール (5-HMF と略記) やフルフラールはエタノール発酵の阻害物質のために極力生成を抑えなければならないが、グルコースは容易にフルフラール類に変換してしまう。そこで今回のグルコース製造法では、亜臨界水加水分解単独によりセルロースからグルコースを高収率で生成する方法は取らず、亜臨界水加水分解は後段のセルラーゼによるセルロースの酵素糖化を促進する点に注力した。すなわちセルロースを亜臨界水加水分解すると微粉化して、酵素反応に関与する表面積が増大することが電子顕微鏡による観察で確かめられた。

Fig. 7 にセルロースを 260°C, 5 MPa の亜臨界水で加水分解した時、セルロースの分解率と主な生成物の収率の反応時間依存性を示す。ここでセルロースの分解率とは、固体セルロースの重量の減少率に相当する。3 分では、セルロース分解率は約 10% だったが、単糖類のグルコースの収率はほぼゼロだった。5 分ではグルコース収率は約 2% まで上昇したが、阻害物質である 5-HMF やフルフラールも生成し始めた。このために、亜臨界水加水分解工程の

Fig. 7. (Color online) Time dependence of cellulose hydrolysis efficiency and product yields (260°C, 5 MPa).

Fig. 8. (Color online) Increase in glucose yield using combination of subcritical water treatment and cellulase saccharification (elapsed time=115 h).

反応時間は5分以内とした。同様に240°C, 5 MPaの亜臨界水加水分解においても反応時間が5分ごろからグルコースやフルフラール類の生成が始まった。以上の結果から、セルロースが微粉化して酵素反応に関与する表面積が増え、一方でエタノール発酵の阻害物質がほとんど生成しない亜臨界水加水分解条件、すなわち反応温度240~260°C, 反応圧力は反応温度における飽和水蒸気圧, 反応時間5分以内を亜臨界水加水分解の処理条件とした。

Fig. 8に、240°Cで5 MPaおよび260°Cで5 MPaの亜臨界水2で1分間水熱処理したセルロースを、セルラーゼにより酵素糖化した時のグルコース収率を示す。亜臨界水処理なしでは、115時間の酵素糖化によるグルコース収率は60%だった。一方、240°C, 5 MPaで1分間、亜臨界水処理してから酵素糖化するとグルコース収率は80%, 260°C, 5 MPaで1分間、亜臨界水処理してから酵素糖化すると

Fig. 9. (Color online) Flow-type bench-scale plant of subcritical water hydrolysis.

90%と、未処理の場合に比べて最大30%の収率アップが見られた。以上の結果、セルロースの短時間の亜臨界水処理は、酵素糖化の前処理法として非常に有効であることが明らかになった。

現在、Fig. 9に示す流通式亜臨界水加水分解装置を製作し、ペーパースラッジでの高速・連続加水分解処理技術の開発を進めている。

3.3 亜臨界水によるバイオマス+プラスチック混合廃棄物の粉末燃料化技術

コンビニエンスストアやスーパーマーケット等から排出される廃棄弁当や惣菜等の売れ残りは、プラスチック容器の中に食品廃棄物が含まれているバイオマス+プラスチック混合廃棄物のために分別に手間を要すること、食品廃棄物は水分含有量が高く腐敗しやすいこと等から、現在、大部分は補助燃料を加えて焼却処理されている。

本研究では、これらのプラスチック含有バイオマス廃棄物をそのまま臨界温度以下、飽和水蒸気圧以上の液体の亜臨界水2で水熱処理して全て粉末化することにより、処理前の分別が不要で、かつバイオマス廃棄物と廃プラスチックが均一に複合化した高発熱量でイオウ分等の含有量が少ないクリーンな粉末燃料を製造するための反応条件等を検討した[3]。

実験試料としてコンビニエンスストアから排出された廃棄弁当、水分調整剤として木粉を使用した。また処理装置としてFig. 10に示す内容積約0.3 m³の反応器を持つものを使用した。高温の水蒸気、実験試料、水分調整剤を投入し、強く攪拌しながら水熱処理を行った。

Fig. 10. (Color online) Hydrothermal reactor for production of powdery fuel (Inner volume = 300 L).

Fig. 11. (Color online) Temperature dependence of shape and size of powdery fuel (30 min).

Fig. 11 に、廃棄弁当を水熱処理して生成した固形分の性状の温度依存性を示す。反応圧力は反応温度における飽和水蒸気圧、処理時間は 30 分である。150°C で処理した場合、割り箸が形状を維持している等、廃棄弁当中の食品廃棄物や木質成分の分解はあまり進行せず、全体が混練された状態で回収された。更に大部分のプラスチックがほぼ原形を保ったまま回収された。これは容器や袋に使用されているポリプロピレン等の軟化点が 150°C 前後であることから、その付近の温度で処理を行ってもプラスチックは溶融・分散しきれず、そのままの形で残存したためである。一方、205°C で処理した場合、廃棄物中のプラスチックは細かく分散し、その周りを食品廃棄物や木粉由来の微粉末に覆われた状態で回収された。その時の粒径は 1~5 mm 程度だった。

Fig. 11 で得られた生成物のうち、粉末部分 (150

Fig. 12. (Color online) Temperature dependence of heating value of powdery fuel using hydrothermal treatment (1.2–2 MPa, 30 min).

°C では塊状のものを除いた、混練された部分) の発熱量を測定した。その結果を Fig. 12 に示す。生成した粉末あるいは混練物の発熱量は、150°C から 205°C で 25 MJ/kg から 28 MJ/kg と、処理温度の上昇とともに直線的に増加した。これは処理温度の上昇とともに粉末部分の中に分散するプラスチックの割合が多くなったためで、特に 200°C 付近で得られた粉末の発熱量は、全乾の塵芥類 (16 MJ/kg) よりもかなり高く、石炭 (27 MJ/kg) 並みの高発熱量を得ることが出来た。

以上のことから、適正処理が困難なプラスチック含有バイオマス廃棄物を 200°C 付近で水熱処理することにより、石炭並みの高発熱量とイオウ分含有量の少ないクリーン粉末燃料を製造できることが明らかになった。この技術を用いると、現在国内で大量に余っている農作物非食用部(稲わら、もみがら等)や廃木材と、自治体で回収した廃プラスチックから高品質の粉末燃料を安価に製造することが可能になる。

4. おわりに

毎年、世界中で大量に排出されているバイオマス廃棄物を単なる廃棄物とみなさずに、亜臨界・超臨界水を用いて燃料や熱エネルギーに変換するための技術を紹介した。今後、持続発展可能な低炭素社会を構築するためには、カーボンニュートラルのバイオマス廃棄物の適正処理と有効利用が不可欠である。その処理の際、水と空気と熱という環境負荷の極力少ないものしか使わない亜臨界・超臨界水利用技術は、21 世紀にふさわしい典型的なグリーンテクノ

ロジーである。ここで紹介した3つの技術について、現在筆者らは国のプロジェクトとして産学官連携で大型・連続装置を用いた実証研究を行っている。

これまで超臨界・亜臨界水利用技術は、その高い安全性と環境適合性、大きな反応性等から一刻も早い実用化が期待されてきた。しかしながら超臨界水の場合では、600℃以上、25 MPa以上という厳しい反応条件のために反応器材料としてニッケル合金等の高価な材料が必要なこと、一方、亜臨界水の場合では、多種類の加水分解生成物の分離工程が煩雑で実用的でないこと等の理由で工業化が進んでいなかった。それらの問題点を解決するために、最初に示した二段式亜臨界水酸化法では反応条件を400～450℃、8～10 MPaまで緩和し、装置材料として汎用材料のステンレス鋼が使えるようにした。また2つ目のバイオエタノール原料の製造技術と3つ目の粉末燃料化技術の反応条件は260℃、5 MPa及び205℃、1.7 MPaといずれも温和で、従来の反応器材料で装置の製作が可能である。更に亜臨界水で処理した後、そのまま次の反応物や最終製品になるので生成物の分離の必要がない。以上のことから、ここに示した技術はいずれも2～5年以内に完成し実用化されると想定している。

更に世界中を見渡すと、いたる所で腐敗しやすいバイオマス廃棄物を迅速に処理して衛生的な生活環境を維持し、処理により得られた生成物を燃料や資源として有効活用するエネルギー・資源循環技術が求められている。今回紹介した技術は様々なタイプのバイオマス廃棄物に適用可能で、環境負荷が少な

く、エネルギー・資源の循環を促進する経済的な技術であり、一刻も早く国内外で実用化することを期待している。

謝 辞

今回紹介した研究の中で、二段式亜臨界水酸化技術は関東経済産業局「地域イノベーション創出研究開発事業（平成20～21年度）」、ペーパーズラッシュからバイオエタノール原料の製造技術は（独）科学技術振興機構「重点地域研究開発推進プログラム（育成研究）（平成20～22年度）」、バイオマス+プラスチック混合廃棄物の粉末燃料化技術は農林水産省「新たな農林水産政策を推進する実用技術開発事業（平成20～22年度）」の助成を得て行っている。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- [1] 岡島いづみ、佐古猛：工業材料，**57**(3)，42 (2009)。
- [2] 岡島いづみ、高橋賢、武藤真人、村松重緒、佐古猛：日本エネルギー学会第4回バイオマス科学会議発表論文集，106 (2009)。
- [3] 岡島いづみ、木村巖、小島嘉豊、佐古猛：第15回日本エネルギー学会大会講演要旨集，197 (2006)。

[2009年12月15日受付，2010年1月8日受理]

© 2010 日本高圧力学会