

令和 3 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2017～2020

課題番号：17H01359

研究課題名（和文）下水汚泥から直接水素を生成する方法の開発とその反応メカニズムの解明

研究課題名（英文）Development of a method to generate hydrogen directly from sewage sludge and elucidation of its reaction mechanism

研究代表者

加納 純也（Kano, Junya）

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：40271978

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 32,130,000円

研究成果の概要（和文）：下水汚泥を原料として、それに触媒を混合後、その混合物に水を滴下しながら加熱して、下水汚泥の減容化と水素生成を同時に達成するシステムを構築し、またその反応メカニズムを明らかにすることを目的とする。下水汚泥に混合する触媒の探索、触媒の再利用、加熱中に起こる反応の明確化に取り組んだ。水酸化カルシウムと水酸化ニッケルの組み合わせが最も水素生成量が多く、炭酸カルシウムとニッケルが主成分である残渣を再利用しても水素が生成できることが判明し、加熱過程においては、主に水性ガス反応が起こっていることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

下水汚泥中の有機成分の利用率は約25%と極めて低い状態にあり、その利用率の向上が求められている。一方で、地球環境保全の観点から水素社会の構築を世界が目指している。下水汚泥から水素を生成できる技術の開発は、社会のニーズに適合し、極めて重要である。本研究では、下水汚泥から水素を生成することに成功し、社会的意義として極めて高い。また、下水汚泥から水素が生成するメカニズムの解明にも取り組み、水性ガス反応が主に起こっていることが判明し、学術的意義も高い。

研究成果の概要（英文）：The purpose is that using sewage sludge as a raw material, after mixing a catalyst with it, construct a system that simultaneously achieves volume reduction and hydrogen production of sewage sludge by heating while dropping water into the mixture, and clarify the reaction mechanism. Searching for catalysts to be mixed with sewage sludge, reusing catalysts, and clarifying reactions that occur during heating were investigated. It was found that the combination of calcium hydroxide and nickel hydroxide produces the largest amount of hydrogen, and hydrogen can be produced even if the residue containing calcium carbonate and nickel as the main components is reused. It turned out that the water gas reaction was mainly taking place. We found that hydrogen can be produced by using sewage sludge as a raw material, mixing it with a gasifying agent and a catalyst, and heating it in a steam atmosphere.

研究分野：環境粉体工学

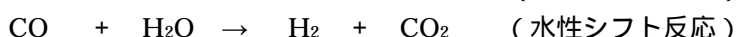
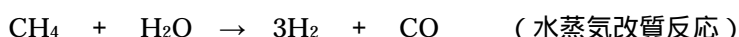
キーワード：水素 下水汚泥 再生可能エネルギー

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

東日本大震災により短期的な化石燃料や長期にわたる電力の供給不足が発生し日本全国で節電を余儀なくされ、社会的にも経済的にも大きな打撃を受け、安全で安定供給が可能なエネルギーの確保が迫られている。一方、環境保全の観点から地球温暖化を抑制するために石油、石炭、天然ガスなどの化石燃料の使用量を減らして低炭素社会の構築へ向けた動きも活発化し、その構築が強く望まれている。その中で、太陽光発電、太陽熱発電、風力発電などの自然エネルギーが注目されているが、電力の安定的供給の面で問題がある。そこで注目されているのが水素エネルギーである。水素は、燃料電池により電気に変換が容易で、単位質量当たりのエネルギー密度が高いこと、保管が可能なことからエネルギーキャリアとして有望である。燃料として使用しても、その場では水を発生するのみである。

しかしながら、現状での水素の約 97%は、化石燃料である天然ガスを原料として水蒸気改質反応と水性シフト反応によって製造されている¹⁾。



本反応過程によって、水素を製造することはもちろん可能であるが、同時に地球温暖化ガスの二酸化炭素も生成する。これは低炭素社会の構築に反する方向にあり、化石燃料から水素を製造しても、地球温暖化対策にはなら貢献しない。したがって、水素の原料とすべきは、使っても二酸化炭素を増加させない、カーボンニュートラルであるバイオマスがまさに有効である。バイオマスには、畜産資源や食品資源、林産資源等があるが、それらのバイオマスは、広く浅く分布しており、それを集約するだけで、それ自身が持っているエネルギーをすべて使用してしまう恐れがあることに加え、収集コストが嵩む²⁾。そこで研究代表者らが注目したのが下水汚泥である。下水汚泥は、すでに社会インフラストラクチャーが整っており、収集すること無く、必然的に下水汚泥処理場に集約される。下水汚泥は、約 80%の有機成分と約 20%の無機成分から構成されており、その量・質ともに安定しており、利活用に適したバイオマスといえる。無機成分の約 80%はセメント工場等で再利用されている。一方、有機成分の 12.0%はバイオガスに、1.3%は固形燃料に、10.6%は緑農地で利用されている³⁾が、下水汚泥の有機成分の約 75%は未利用のままである。したがって、下水汚泥の新たな利活用法の開発が課題となっている。

1)水素エネルギー最前線,工業調査会(2004)

2)粉体技術, Vol.5(2013)

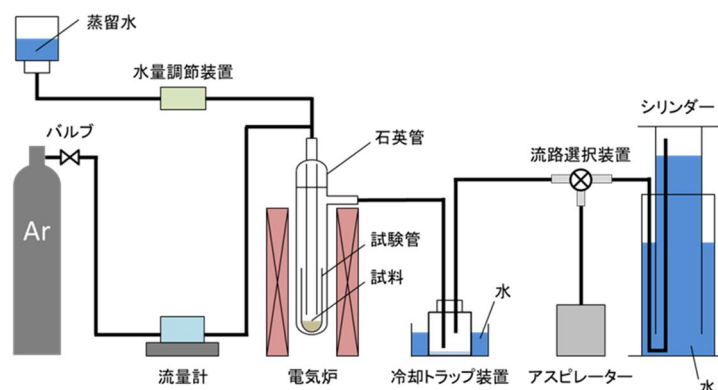
3)下水汚泥のリサイクル推進に関する講演会テキスト, 公益社団法人日本下水道協会, 平成27年1月29日(木)

2. 研究の目的

エネルギー安定供給、地球温暖化対策のための低炭素社会ならびに日本再興戦略に位置づけられている水素社会の実現が強く望まれている。これら三つの要求を満たすエネルギー源としては、膨大に存在し、かつカーボンニュートラルであるバイオマスが挙げられ、その中でもインフラにより必然的に集積される下水汚泥が有望である。本研究では、未だ約 75%が未利用である下水汚泥を原料として、それに触媒を混合後、その混合物に水を滴下しながら加熱して、下水汚泥の減容化と水素生成を同時に達成する世界に類を見ないシステムを構築する。

予備的試験として、下水汚泥に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を混合し、水を滴下しながら常圧で 600 で反応させた結果、最大で約 90%の水素を含むガスを得ることに成功している⁴⁾(右図)。

本法は下水汚泥から直接的に



水素を製造する現在唯一の方法であるが、以下の四つの課題がある。一つ目は水素製造コストが高価である。試算すると約 350 円/Nm³ であり、市場価格の約 3.5 倍高い。二つ目は固体残渣の大幅な増加である。触媒を下水汚泥に混合するため、固体残渣が焼却処分した場合よりも格段に多くなる。三つ目は水素生成反応メカニズムが未解明である。下水汚泥に触媒を混合し、水を滴下しながら加熱するプロセスで水素を製造可能であるが、その水素生成反応メカニズムが未解明である。四つ目は混合方法が確立されていない。下水汚泥は、約 80%の水分を含んでおり、それに乾燥した触媒を均一に混合する方法が確立されていない。有効に利用されていない下水汚泥に触媒を混合し、水蒸気雰囲気下で加熱するのみで、下水汚泥の減容化と水素製造を同時に可能にする本技術における 4 つの課題（水素製造コスト、固体残渣、反応メカニズム、粉体混合）を解決する。

[課題 1]水素製造コストの大半を占めるのは、触媒として用いる水酸化ニッケルであり、水素製造コストを低減するために、水酸化ニッケルの代替となる触媒を見いだす。あるいは、触媒量の最少化、再利用、回収を検討するとともに、触媒となりうる廃棄物を探索する。

[課題 2]固体残渣が増加する問題は、触媒の最少化あるいは、固体残渣の再利用で対応できる。本法で使用する触媒も再利用することが可能であれば、水素製造コストの削減にも貢献できるので、固体残渣の再利用の可能性を追究する。

[課題 3]反応メカニズムに関しては、下水汚泥がガス化し、その際に発生する炭化水素ガスが水蒸気改質反応・水性ガスシフト反応している、あるいは、下水汚泥が炭化して、その炭化物が水との反応である水性ガス反応により水素が生成している可能性が考えられる。また、これらの反応に関しては、水が重要な鍵を握っていると考えられるので、ガス化過程、炭化過程で重水蒸気を使用するなどして水素の生成反応メカニズムを解明する。

[課題 4]下水汚泥には約 80%の水分が含まれているため、粘着性を強く示し、それを解砕しながら乾燥した触媒を均一に混合することは容易ではない。そこで、それらの粉体の均一混合においてもっとも効果的な方法をシミュレーションによって探索する。粘着性粉体を適切にモデリングし、その解砕される過程をシミュレーションでできる方法も新たに開発する。

4) Qiwu Zhang, Junya Kano: Bioresource Technology, 201(2016)191-194

3. 研究の方法

本研究で提案する水素製造方法は、下水汚泥に触媒を混合し、水を滴下しながら加熱するという極めて簡単なプロセスであるが、水素製造コストが高い、固体残渣が多い、反応メカニズムが未解明、効率的粉体混合の探索の 4 つの課題があり、それらを解決するため、水素製造コストの大半を占める触媒の最少化ならびに代替触媒を探索する。固体残渣を触媒として再利用を検討し、新規触媒の混合量を減少させ、固体残渣を減少させる。下水汚泥のみのガス化、炭化のみの操作を行い、ガスの成分の分析や重水を用いた水素生成を行い、本法による水素生成メカニズムを解明する。水分を含み粘着性の高い下水汚泥と乾燥した触媒を効率的に混合するための方法をコンピュータシミュレーションを導入して見いだす。

4. 研究成果

(1) 触媒の最少化ならびに代替触媒の探索

水酸化ニッケルの代わりとなる触媒を探すため、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化鉄、水酸化銅を使用して水素生成実験を行ったが、水酸化ニッケルを使用した場合と同等あるいはそれ以上に水素を生成する触媒は見つからなかった。銅、鉄、アルミニウム、マグネシウムなども下水汚泥からの水素生成の触媒として添加したが、水酸化ニッケルほどの効果は見られず、水素生成実験を行った中では、水酸化ニッケルを使用した場合、最も水素生成量が多くなった。その水酸化ニッケルの混合量を下水汚泥中の炭素に対して、1, 0.1, 0 モルと変化させたところ、水酸化ニッケルを 1 モルとした場合に比べ、0.1 モルでは水素の生成量が約半分に、0 モルの場合では、約 10 分の 1 まで水素の生成量が減少することが分かった。

(2) 固体残渣の再利用可能性とニッケル等の回収

固体残渣を触媒として再利用することを試みた。固体残渣に下水汚泥を遊星ミルによって混

合し、それを原料として水素生成実験を行ったところ 47.3g/kg-DS の水素が生成し、固体残渣を再利用できることがわかった。その生成量は、水酸化ニッケルと水酸化カルシウムを使用した場合の約 70%に相当する。固体残渣は、炭酸カルシウム、金属ニッケル等で構成されており、その金属ニッケルが有効に機能したものと推察される。固体残渣を再利用できれば、固体残渣の排出量が削減できるだけでなく、水素生成コストの大幅削減にもつながり、固体残渣を再利用できることが判明した意義は高い。

一方、永遠に固体残渣を使用できるとは考えにくいので、ニッケルの回収も試みた。ニッケルは強磁性体であるので、磁力選別機を使用した。水素生成後の固体残渣からのニッケル回収においては 74%の回収に成功した。

固体残渣は、主成分は炭酸カルシウムであるので、同じ成分である廃棄物の蛎殻、ホタテの貝殻を水酸化カルシウムの代替として使用して、水素生成実験を行った。その結果、蛎殻やホタテの貝殻を使用しても、水酸化カルシウムと同程度の水素が生成することがわかった。

追加実施した固体残渣からのリンの回収では、塩基と酸を使用して固体残渣中のリンを溶解し、水酸化カルシウムで沈殿させることを試みたところ、酸を使用した場合にリンが回収できることがわかった。

(3) 反応メカニズムの解明

反応メカニズムを解明するために、下水汚泥のみの場合、下水汚泥に水酸化ニッケルのみを混合した場合、下水汚泥に水酸化カルシウムのみを混合した場合、水酸化ニッケルと水酸化カルシウムの両方を混合した場合の 4 つのケースにおいて、加熱し、水素生成を試みた。下水汚泥のみの場合では、水素はほとんど生成せず、水酸化ニッケルあるいは水酸化カルシウムを入れると水素生成量が増加し、両方入れるとさらに水素生成量が増大することが分かった。

水の添加量ならびに加熱温度の影響を検討したところ、反応場へ水を添加すると、しない場合に比べ、水素の生成量は格段に増加する。水の添加量を増加させると、ある水分量までは水素生成量が増加するがそれ以降は一定の値になった。また、加熱温度に関しては 300 °C ではほとんど水素は生成することなく、それ以上では加熱温度が高くなるにつれて水素生成量も増加することが分かった。

水分を添加すると水素の生成量が増加することから、水分が反応に関係していると考えられ、下水汚泥が一度炭化し、その炭化物と水が反応する水性ガス反応が起こり、水素が生成し、反応の過程で生成した一酸化炭素が水と反応する水性ガスシフト反応が起こり、水素が生成しているものと推定される。

重水を用いた反応メカニズムの検討では、水素生成実験において重水を滴下して反応場を水蒸気雰囲気にし、その時に生成したガスには、水素、重水素化水素、重水素が含まれていることを確認した。生成ガスに重水素あるいは重水素化水素が含まれていることは、水性ガス反応が起きていることを示している。

(4) 均一混合のための効果的な混合方法の探索とそのシミュレーション

混合方法によって水素生成量にどのような影響を及ぼすのかを検討した。乳鉢および遊星ミルによって 30 分間混合し、水素生成実験をおこなった。乳鉢で混合した場合の水素生成量は 62.2g/kg-DS、遊星ミルでは 70.8g/kg-DS で、約 13%の増加が見られ、混合方法が重要な因子であることがわかった。

下水汚泥と水酸化カルシウム、水酸化ニッケルをより均一に混合できる方法を見出すために、混合実験とシミュレーションを行った。混合機として対象にしたのは、高速剪断式と容器回転式とした。下水汚泥を模したセルロースと触媒を模したガラスビーズを用いて高速剪断式の混合機による混合実験を行った。さらに、下水汚泥の粘着性を表現するために粒子間に付着力をいれたモデルを構築した混合挙動のシミュレーションを行った。混合実験ではセルロースが団子状になり、それにガラスビーズがコーティングされる状態となり、本現象はシミュレーションでも再現に成功した。より均一混合するためには、さらに別の機械式攪拌翼をつけるなどの対策が必要であることが分かった。一方、容器回転式では、単に団子状になるだけであり、混合は進んでいかなかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Junya KANO
2. 発表標題 Hydrogen production from sewage sludge through gasification route
3. 学会等名 SAKES (Sendai Albi Knowledge in Engineering Seminars) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 加納純也
2. 発表標題 メタン発酵を必要としない下水汚泥からの水素製造方法
3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 浅野領仁、久志本築、石原真吾、加納純也
2. 発表標題 DEMシミュレーションを用いた湿潤粉体における混合過程の解析
3. 学会等名 2018年度秋期研究発表会 (粉体工学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 R.Asano, K.Kushimoto, S.Ishihara, J.Kano
2. 発表標題 Evaluation of mixing behavior of wet powders by distinct element method.
3. 学会等名 23rd International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 KANO Junya, NOBORIYA Shoji
2. 発表標題 Hydrogen Production from Sewage Sludge Without Methane Fermata
3. 学会等名 7th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 加納純也
2. 発表標題 消化工程を必要としない下水汚泥からの水素の直接製造
3. 学会等名 第55回下水道研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Junya KANO
2. 発表標題 Effect of particle density on powder mixing in a roating drum for hydrogen generation
3. 学会等名 9th International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying (INCOME 2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 加納純也, 石原真吾, 木村里香, 櫻井美里, 登家章司, 葛西洋輔, 長尾 剛
2. 発表標題 消化工程を必要としない下水汚泥からの水素ガスの製造
3. 学会等名 54回下水道研究発表会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	村松 淳司 (Muramatsu Atsushi) (40210059)	東北大学・多元物質科学研究所・教授 (11301)	
研究 分担者	石原 真吾 (Ishihara Shingo) (40760301)	東北大学・多元物質科学研究所・助教 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------