

1-1 有機廃棄物高温ガス変換燃料電池発電プロセスの研究開発

朴 桂林 ((財)科学技術交流財団)

森 滋勝、小林 潤 (名古屋大学)

板谷 義紀、小林 信介、劉 貴慶、羽多野重信 (名古屋大学)

山口正隆、浜井満彦、近藤元博 (トヨタ自動車株)

1. 研究の目的と概要

現在、一般廃棄物のリサイクル率は約10%程度に留まり、一般廃棄物の排出量の低減とリサイクルシステムを早急に図ることが求められており、その推進のために、循環型社会の構築を目指した「循環型社会形成推進基本法」が近年成立されている。この一環として、広い地域に分散して発生し回収されるプラスチック等の有機廃棄物のリサイクル率を向上させることも、重要課題となっている。このようなリサイクル法のひとつとであるエネルギー利用は、従来のゴミ燃焼発電や最近ではガス化熔融発電技術がまず先導して開発・導入が進められている。しかし、いずれも大型炉(150T/d)を想定したものであるため廃棄物の広域からの集約が必要となり、廃棄物の輸送コストに加え、輸送に伴う周辺地域での環境負荷の増大などの問題が憂慮されている。

また、近年の化石燃料の大量消費によるCO₂排出問題だけでなく、日本のエネルギー海外依存構造を改善するため、石油に代わる新エネルギーの導入大綱において新エネルギーの供給目標が定められており、このひとつとして木質バイオマスが再生可能エネルギー源として注目されている。日本における木質バイオマスの排出量(森林)は1700万t/年、廃棄物系の木質バイオマスは年間約1000万トンであり、その有効利用開発目標は、現在(1999年)のバイオマス発電量(80MW)を2010年には約4倍(330MW)、バイオマス熱利用を加えると6倍にするとされている。しかし、これまでは収集や輸送コストの面から、大規模な燃焼発電に対応する原料供給が困難であるため、発電規模を小さくする必要があるが、そのときの発電効率が平均で約12%と低くなるなどの問題を有しており、木質バイオマスのエネルギー利用は十分進んでいないのが現状である。

そこで、地域に分散して発生・回収される有機廃棄物や木質バイオマスを原料として、環境負荷を抑制しながら高効率で小規模発電を行うことを目的として、地域分散型廃棄物高温ガス変換燃料電池発電システムを提案した。本システムはFig. 1-1に示すように、一炉処理型気流層型高温ガス変換炉を使用し、乾式ガス精製を行った後、熔融炭酸塩型(MCFC)または固体酸化物型(SOFC)の燃料電池を使用して高効率発電を行う方式である。ただし、一炉型高温ガス変換炉としては5T/d以上の処理量に対しては旋回型噴流層ガス化炉採用するが、処理量2T/d以下に対してはコンパクトでシンプルな下降流型(Drop Tube Furnace, DTF)炉を採用する。これまで、噴流層高温ガス変換技術は石炭ガス化プロセスにおいて実績があるが、有機廃棄物噴流層高温ガス化に関する研究はほとんど見受けられず、また実用例もないのが現状である。また、木質バイオマスのガス化に関する研究はこれまでも多数報告されているが、ラボスケールレベルのデータが中心となっており、実証レベル試験結果の報告は少ない。

本研究では、地域分散型有機廃棄物と木質バイオマス高温ガス変換燃料電池発電システムとして、地域に分散して発生・回収される有機廃棄物と木質系バイオマスを原料とし、環境負荷を抑制しながら高効率で小規模発電を行うシステムを提案するとともに、実用化に向けた研究開発を行った。具体的には、開発が進められている次世代型燃料電池発電を中心とした新たなエネルギーシステムを実現す

るうえで、主要な高効率小型ガス変換技術および燃料電池の燃料として十分活用しうる品質を有するガス精製技術の研究開発を行う。

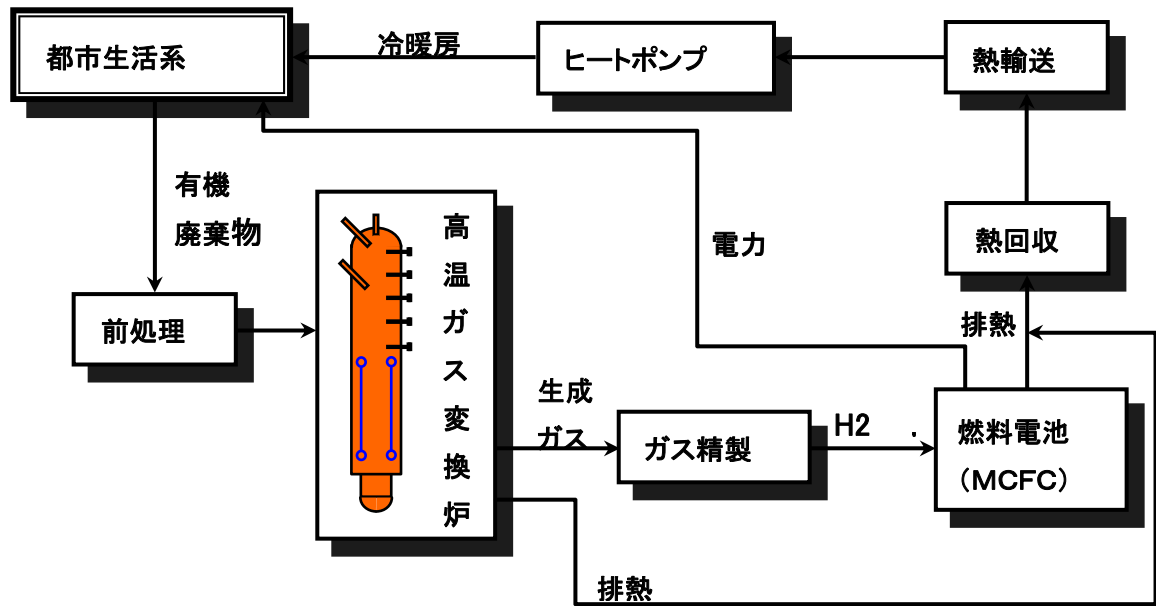


Fig. 1-1 分散型有機廃棄物高温ガス変換燃料電池発電システム

2. フェーズ I の成果

2-1. 目的及び目標

廃プラスチックを主体とする有機廃棄物を高温で熱分解、部分酸化し、 H_2 、CO主成分の高品質なガスを製造する噴流層型高温ガス変換技術を研究開発する。本研究の独自性や新規性としては、廃棄物のガス化、ガス化溶融技術の中で、一炉で熱分解、部分酸化、不燃物を溶融する技術は本研究のみであり、 $1200^{\circ}\text{C}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ の高温、かつ純酸素でガス化するため、 CH_4 、不飽和炭化水素が殆ど分解され、燃料電池に必要な H_2 、CO主成分の高品質なガスが回収できる。

本研究の目標として、高温ガス変換プロセスの実証機を設計するための基礎データの収集とガス変換メカニズムの解明を図るために、①有機廃棄物の熱分解、部分酸化反応メカニズムの解明、②燃料電池に対して性能劣化要因となる物質の排出量、排出形態（例えば H_2S と CO_S の生成率）の定量的把握、③炉内圧力、温度、原料組成、投入カロリー等の運転条件が変動した時のガス変換特性に及ぼす影響の定量的把握、④原料安定供給技術の開発、⑤80%以上の高いカーボンガス化率、⑥ $(CO+H_2)$ の含有率70%以上の選択的ガス変換、を実現する。さらに、ガス化に伴い生成するHCl濃度を10 ppm以下まで除去しうる脱塩化水素プロセスの開発を目的とし、プロセスに適したCa系吸収剤の選択性を検討するために、生成ガス中に大量に含まれる CO_2 ガスとCa系吸収剤の競合反応について、反応速度論および化学平衡論より検討を加え最適なCa系吸収剤ならびに操作条件について解明を行った。

2-2. 実験方法

1) ガス変換試験

本研究で用いた実験装置の写真をFig. 2-1, ガス化炉の構造をFig. 2-2 と概略図をFig. 2-3 に示す。本実験装置は原料供給システム, ダウンフロー式部分酸化ガス化炉, 冷却部, サイクロン, バグフィルター, 吸着塔および生成ガス焼却炉から構成されている。ガス化炉は外径 800mm, 内径 ϕ 250mm, 高さ 2000mmである。装置設計上の運転圧力および温度は, それぞれ 0.195MPa (ゲージ圧) および 1500°Cである。ガス化試験のための実運転では常圧に近い 0.05MPa (ゲージ圧), 原料処理は 10~15kg/hで操作した。炉頂には原料供給バーナー (昇温の時は昇温に使う) と, 点火バーナーと昇温バーナーが設置されており, メタンガスにより炉内温度を昇温して, 炉上部温度が 1100°Cに達したら, 原料供給に切り替える。メタンによる助燃を行う場合には, メタンを原料搬送管に導入して原料と同時に原料ノズルにより炉内へ投入する。原料の供給は気流搬送式で, ロータリーフィーダーにより原料を供給し, 窒素ガスにより ϕ 4mmパイプで気流搬送させて炉頂バーナーに送る。また, 酸素を酸化剤として炉頂バーナーから供給し, 原料をガス化する。ガス化によって生成したガスは炉の下部から抜き出し, ガスクーラで冷却した後サイクロンとバグフィルターにより脱塵を行う。その後生成ガスを活性炭によりガス処理し, ガスクーラで再度冷却して, 最終的に生成ガス焼却炉で焼却処分する。生成ガスの分析には赤外線式ガスメータによる連続モニタとオートガスクロマトグラフを用いた。連続モニタではCO, O₂, CH₄の3成分を監視し, H₂, CO, CO₂, N₂およびCH₄を含める炭化水素など 10 種類のガス成分は, オートガスクロマトグラフにより 6分周期で分析した。

Table 2-1 試験に用いたサンプルと物性

項目	単位	分析値				分析法等	
		PP	PE	PET	木屑		
工業分析	水分	wt%	<0.01	0.09	0.31	8.17	重量法
	揮発分	wt%	>99.9	99.79	95.16	80.76	
	固定炭素	wt%	<0.01	<0.01	4.82	18.55	
	灰分	wt%	<0.01	0.21	0.02	0.69	
元素分析 (dry base)	C	wt%	84.5	85.2	61.2	51.15	柿本製作所 MT-3 CHN測定装置
	H	wt%	14.1	14.5	4.4	6.05	
	N	wt%	0.7	<0.01	0.03	0.15	
	O	wt%	—	—	34.32	41.9	計算による算出
硫黄分	全S	wt%	<0.01	<0.01	<0.01	0.06	ボンベ燃焼— イオンクロマト
	燃焼性S	wt%	<0.01	<0.01	<0.01	—	
原料の 溶解性	軟化点	°C	159	122	246	—	—
	溶融点	°C	164.9	—	—	—	
	流動点	°C	—	—	—	—	
発熱量	高位発熱量	kcal/kg	12,450	11,090	5,470	4,380	JIS M 8814
	低位発熱量	kcal/kg	11,690	10,310	5,230	—	
比重	真比重	—	0.9043	0.928	1.39	—	ピクノメータ法
	嵩比重	—	0.49	0.497	0.811	0.169	静嵩測定
平均粒径	50%D	μ m	121	190	102	100	レーザー回折法

2) 燃料性状

ガス化実験用試料には、Table 2-1 に示すポリプロピレン (PP) とポリエチレンテレフタレート (PET) および木粉を用いた。PP の平均粒径は $121\mu\text{m}$ で、ほぼ 100% が揮発分であり、高位発熱量は 52116kJ/kg である。一方、PET は 34.3% もの酸素を含んでおり、揮発分は 95.2% 程度、発熱量は 22900kJ/kg と PP の半分以下であるなど、性質が PP と大きく異なっている。



Fig. 2-1 ガス変換実験装置

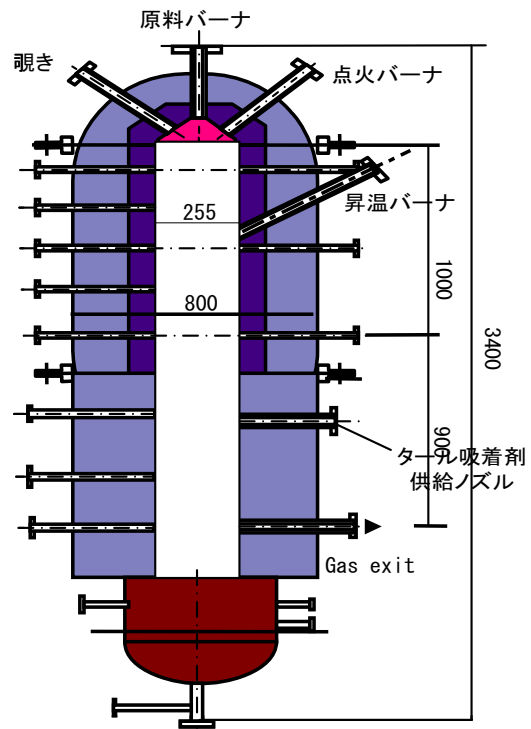


Fig. 2-2 ガス化炉

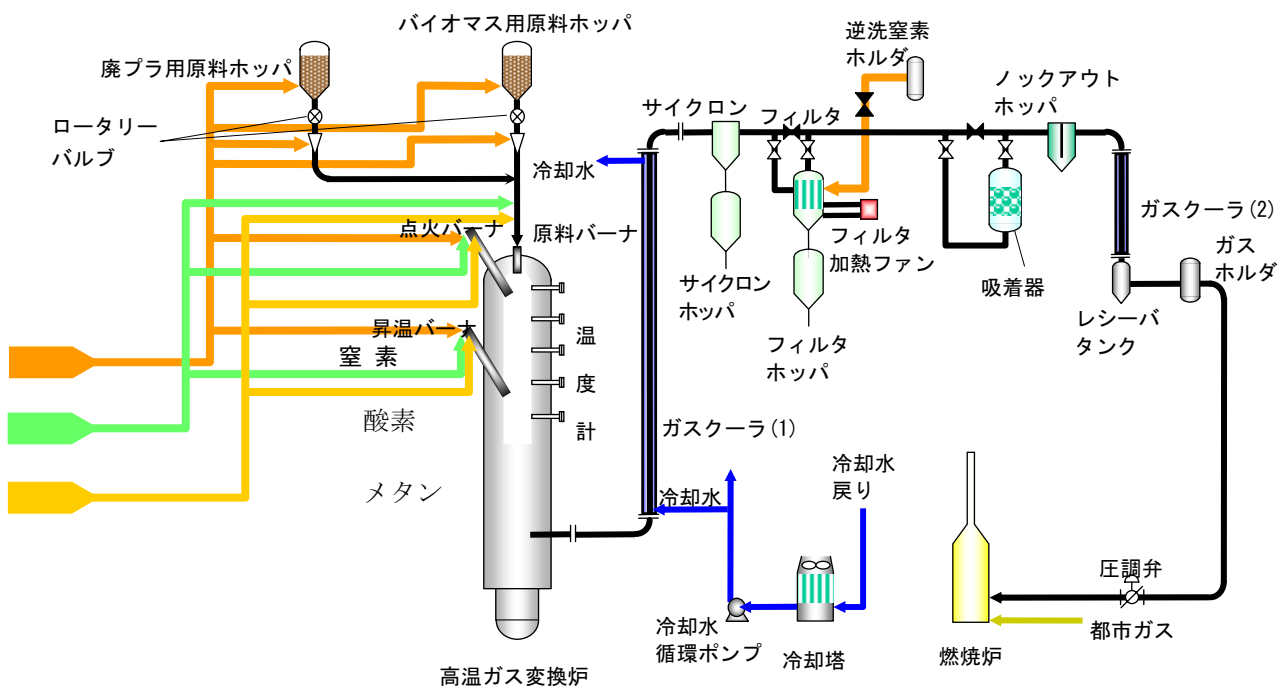


Fig. 2-3 高温ガス変換実験装置のフロー

3) 操作方法

本研究の運転パラメータとして、酸化剤および原料中に含有する全酸素 (O) 量と、ガス化炉に供給した原料中の炭素 (C) 量との比で定義されるモル酸素比O/C (mol/mol) を採用した。具体的には、酸素比 $\alpha_{O/C}$ は次式で求めることができる。

$$\alpha_{O/C} = \frac{V_{O_2,N} / 22.4 \times 2 + C_O W_R / 16}{C_C W_R / 12 + V_{CH_4,N} / 22.4} \quad (1)$$

また、原料中のC分がCO, CO₂, CH₄のガスに転換した割合で定義されるカーボン転換率 (η_C) は次式で計算できる。

$$\eta_C = \frac{([CO] + [CO_2] + [CH_4]) \times Q_N / 22.4}{C_C \cdot W_R / 12.01 + V_{CH_4,N} / 22.4} \times 100 \quad (2)$$

ここで、[CO], [CO₂], [CH₄]は各ガス成分の体積分率[vol%]である。

冷ガス効率 (η_d) は次式で計算する。

$$\eta_d = \frac{H_{H_2,O} + H_{CO,O} + H_{CH_4,O}}{H_{w,i} + H_{CH_4,i}} \times 100 \quad (3)$$

ここで、 $H_{H_2,O}$, $H_{CO,O}$, $H_{CH_4,O}$ は生成ガス中のH₂, CO, CH₄成分による生成熱量 (kJ/h) であり、 $H_{w,i}$, $H_{CH_4,i}$ は原料としての供給熱量と助燃ガスとしてのメタンの供給熱量 (kJ/h) である。

Table 2-2 には本ガス化試験の運転操作条件を示す。本ガス化試験は炉圧 0.05MPa (ゲージ圧) で運転を行い、通常運転では原料供給量を 10kg/h程度としたが、PETについては助燃がない場合には14kg/h投入する。また、助燃用メタンガス投入量は1.8m³(N)/hであり、そのときの発熱量は総原料供給による熱負荷量の約1/10程度である。

Table 2-2 プラスチック系ガス化試験条件

Fuel type	PP		PET	
	Without supplemental gas	With supplemental gas	Without supplemental gas	With supplemental gas
Feed rate (kg/h)	10	10	14	10
Supplemental gas CH _{4,N} (m ³ /h)	0	1.8	0	1.8
O/C(-)	0.8-2.0	0.8-2.0	0.8-2.1	1.2-2.1
Pressure(MPa)	0.05(gauge)	0.05(gauge)	0.05(gauge)	0.05(gauge)

2-3. 実験結果および考察

1) 廃プラスチックのガス変換特性

Fig. 2-4 には、PPとPETを酸素比 1.3 で運転した場合の炉内の温度分布を示す。図に示すように炉内軸方向の温度分布は勾配が大きく、300℃程度の温度差が見受けられた。また、通常の運転のよう

にメタンの助燃がない場合には、最大温度（B位置）でも 1150℃であり、下部では 900℃にまで低下するため、ほとんど高温ガス化状態を維持することはできない。一方メタンを助燃した場合には最大温度が 1300℃以上になり、反応部の下部温度も 1000℃程度の高温状態を保つことができる。このように、小型のDTF式ガス化炉においては炉からの熱損失が大きいいため、部分燃焼の自己発熱だけでは 1300℃程度の高温ガス状態を維持するのは極めて困難であり、ガス化試験データとしては 1000℃付近またはそれ以下の中温ガス化試験データしか得ることができない。したがって、本研究ではCH₄による助燃を採用することによって 1300℃以上の高温ガス化条件を確保した試験を行うことによって、高温ガス化特性を解明するとともに助燃の影響について検討する。

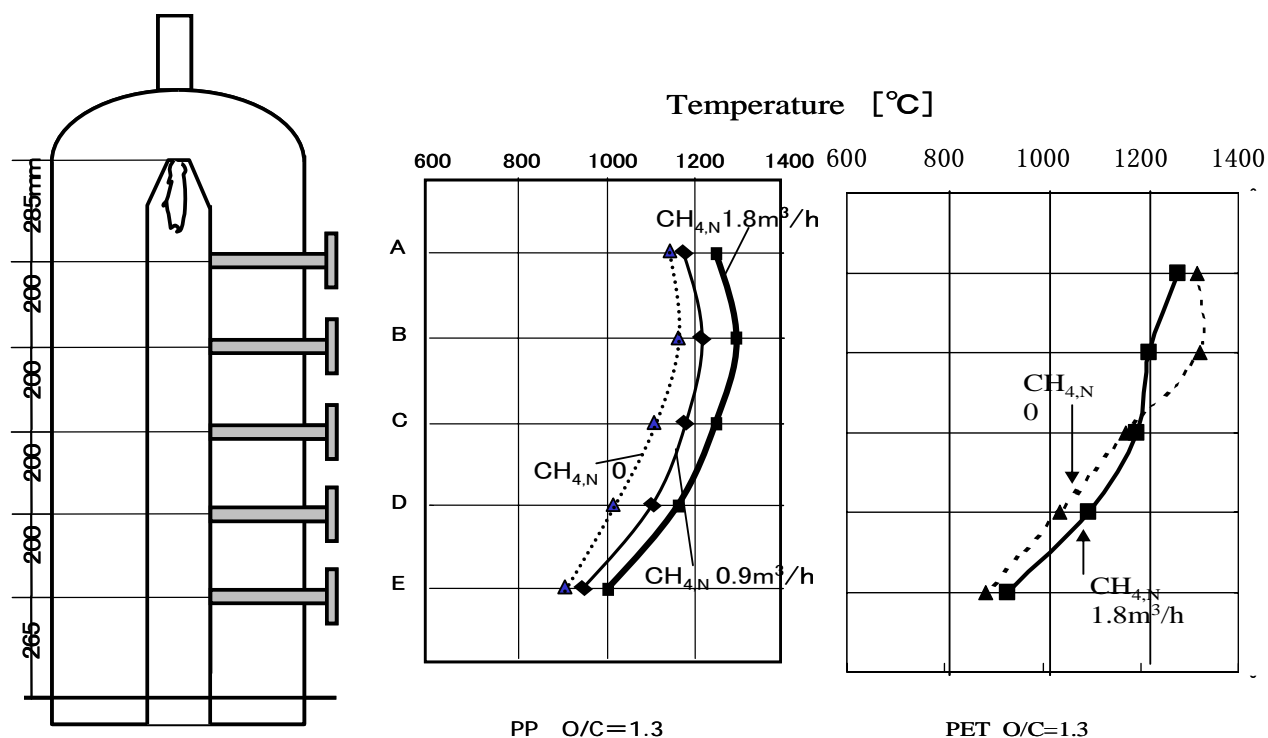


Fig. 2-4 ガス化炉炉内高さ方向の温度分布

Fig. 2-5 およびFig. 2-6 には助燃しない場合の酸素比 (O/C) と原料中の炭素分がガスに転換した割合 (η_c) との関係、および酸素比と温度 (炉のB位置の温度、以下では同様) との関係を示す。ただし、PETのガス化において助燃しない場合には、原料を 10kg/hで供給したとき、酸素比が低くなると温度低下が著しく酸素比 1.3 以下で失火したため、供給量を 14kg/hとした。図に示すようにPETのカーボン転換率は酸素比の影響が小さく、高酸素比にしても 60%を越えない。これはFig. 2-4 に示すように温度が酸素比 1.3 において 1200℃以上にはなるが、高さ方向の温度分布の勾配が大きいため、高温部における原料の滞留時間が短くなり、ガス化反応が十分進行しないためである。また、PPのガス化においてカーボン転換率は酸素比の増加とともに緩やかに増加しているが、酸素比 1.3 の低い領域では 75%程度にしかならない。これは、PPについても酸素比が 1.7 以下になると温度が 1200℃以下になるため、ガス化反応が十分に進行しないためである。

一方、メタンを助燃した場合のカーボン転換率と温度特性を Fig. 2-7 および Fig. 2-8 に示す。Fig. 2-8 に示すように助燃によりカーボン転換率が助燃しない場合に比べ高い値を示し、低酸素比 1.3 においても 80%以上、1.5 においては 90%以上となる。同様に、PET のガス化においても助燃し

た場合のカーボン転換率は80%以上となり,助燃しない場合と比べほぼ20%高くなる. これは, 温度が酸素比1.3において1250°C以上の高温状態が維持できるため, ガス化反応が良好に進行するためである.

Fig. 2-9 にはカーボン転換率と温度との関係を示す. PPのカーボン転換率は助燃の有無および酸素比にかかわらず, 温度だけの関数として表されることが明らかとなった. したがって, カーボン転換率はガス化温度に強く依存し, ガス化温度の増加とともに著しく増加し, ほぼ1300°Cにおいてカーボン転換率は95%以上となる. 一方, PETの場合には, 助燃しない場合には原料投入を40% (原料10kg/hを100%とした場合) 増加させる必要があり, カーボン転換率は約20%低い値となる. これは, 原料供給負荷の増加により炉断面積あたりの原料負荷が増加し, 粒子やガスの炉内滞留時間が短くなり, 反応が十分進行しないためであると考えられる.

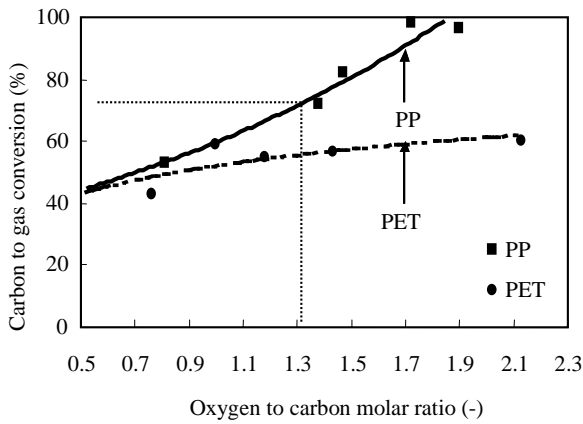


Fig.2-5 助燃しない場合のカーボンガス化率

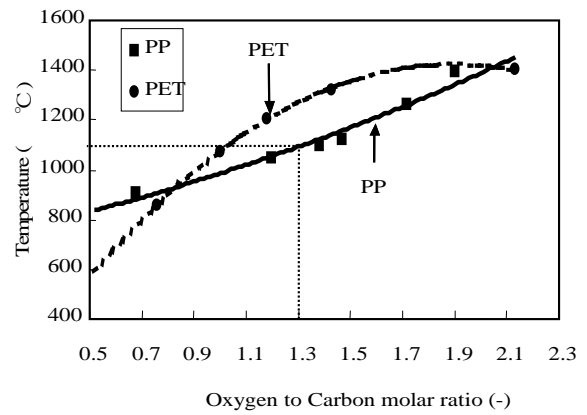


Fig.2-6 助燃しない場合のガス化温度

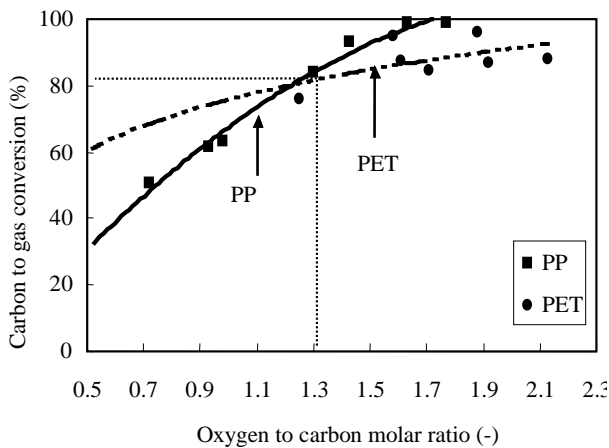


Fig.2-7 助燃する場合のカーボンガス化率

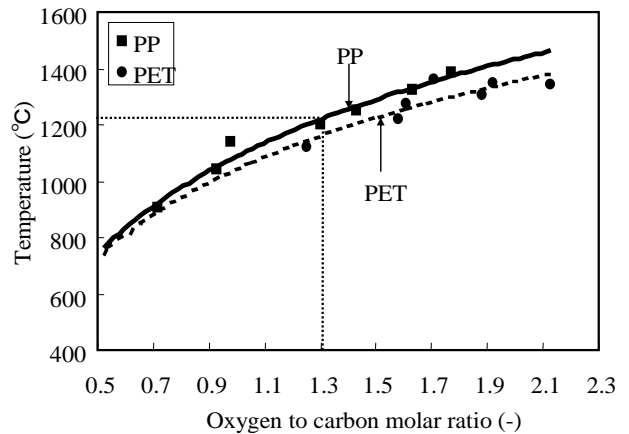


Fig.2-8 助燃する場合のガス化温度

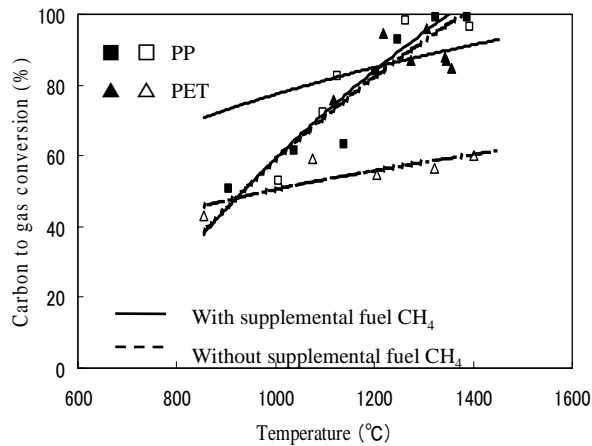


Fig.2-9 カーボンガス化率とガス化温度との関係

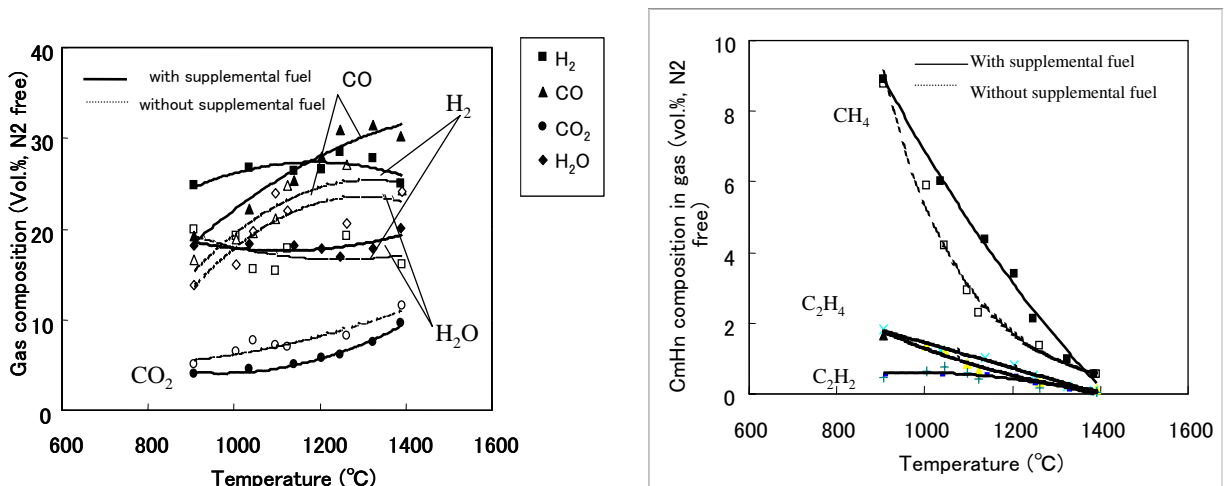


Fig.2-10 PP のガス変換における生成ガス組成

Fig. 2-10 およびFig. 2-11 には生成ガス中のCO, H₂, CO₂, H₂OおよびC_mH_nの濃度（窒素を除く）と反応温度との関係を示す。これらは炉圧 0.05MPa(ゲージ圧), 原料を 10kg/hで供給した場合の結果である。図に示すように各物質のガス化により生成される成分はガス化炉の温度に大きく依存することがわかる。特にメタンガスを含む炭化水素の発生は、1300°Cで1%以下に抑えることができる。Fig. 8-7 に示すようにPPのガス化において、1300°C以上の領域でCOの生成率は助燃した場合はほぼ 32%を占めており、助燃しない場合より 5%以上高くなり、H₂の含有率は約 28%で助燃しない場合に比べ 10%程度高くなる。また、H₂O含有率も無助燃より約 10%低下する。一方、CH₄濃度は温度の増加とともに大幅減少し、1300°C以上ではほぼゼロに近づいているが、低い温度領域では 10%程度と高い発生量を示している。このような生成ガス組成に与える助燃効果は、まず 1 次的に低酸素比で高温領域を維持ことができ、CO, H₂生成の選択性が促進されるためと、助燃メタンからの 2 次生成が考えられる。しかし、1000°C程度の低温度では助燃の有無により水素濃度に大差が見受けられないことと、高濃度のメタンが残留していることから、前者の昇温効果がむしろ大きいと考えられる。

このような結果より、不飽和炭化水素の生成を抑制して燃料電池発電に適したガス組成を得るうえ

で、1300℃以上の高温領域の形成が極めて重要であり、助燃を加えつつガス化させることの有効性が明らかとなった。また、Fig. 2-11 に示すPETのガス化の場合にはPPと異なり、1150℃前後において40%程度の最大CO濃度、10%以上のH₂濃度を回収でき、H₂Oの発生を最低限に抑えられる。また、助燃する場合には無助燃よりH₂O濃度の20%程度が減少し、H₂の濃度が10%程度増加する。また、PETのガス化はPPのガス化に比べ、約1000℃の低い温度領域でCO、H₂のピークが認められ、温度の上昇に伴いCO₂が著しく増大するのに対して、CO、H₂が逆に減少する。これはPETの熱分解反応がPPより速く進行し、低い反応温度においても燃焼反応を促進するためと考えられる。また、助燃によってCO₂の濃度を約5%抑制でき、H₂の濃度はほぼ20%増加する。

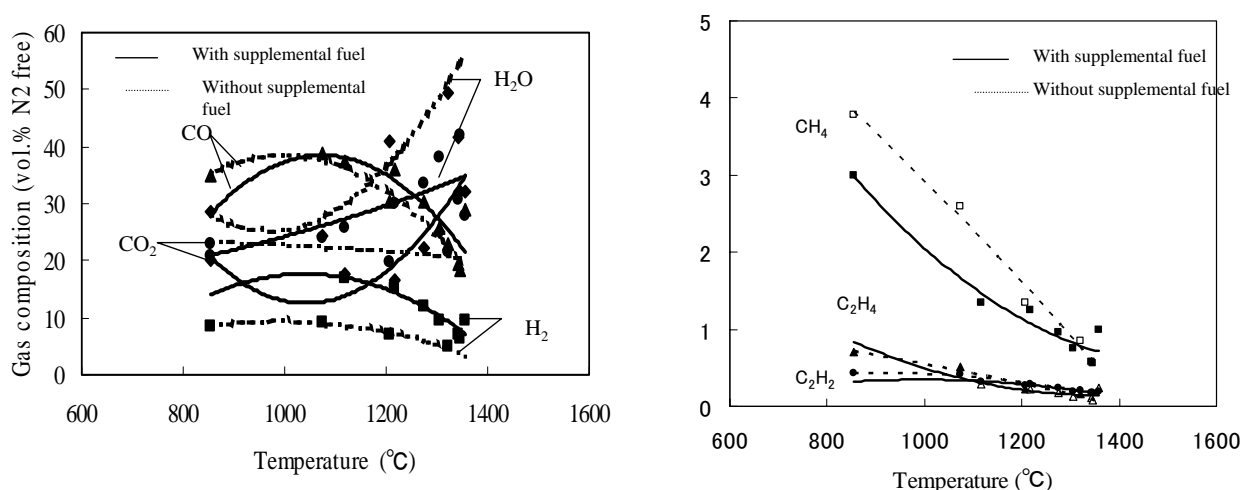


Fig.2-11 PET のガス変換における生成ガス組成

以上の結果により、助燃を行わない通常ガス化ではCH₄の生成と不飽和炭化水素の生成を抑制するために必要な1300℃以上高温領域を形成させるためには、高酸素比が必要な条件となるが、低酸素比でかつ高温反応領域でガス化反応を進行させるためには、助燃による温度上昇を図ることが有効であることが明らかとなった。

2) カルシウム系吸収剤による脱塩酸反応の選択性

石灰石 (CaCO₃) や消石灰 (Ca(OH)₂) などのCa系吸収剤を使用し、10 ppm以下までHCl除去可能な脱塩化水素反応について、化学反応平衡と反応速度の両方の観点から評価を行った。

CaCO₃あるいはCa(OH)₂を塩化水素の吸収剤として使用した場合、HCl吸収反応において四つの反応パターンが考えられる。

① CaCO₃による直接反応



② CaCO₃の脱炭酸から生じる生石灰 (CaO) による反応



③ Ca(OH)₂による直接反応



④ Ca(OH)_2 の脱水から生じる CaO による反応



さらに、 HCl の吸収を抑制し得る以下の三つの炭酸化 (CO_2 との競合反応) および水和反応が考えられる。

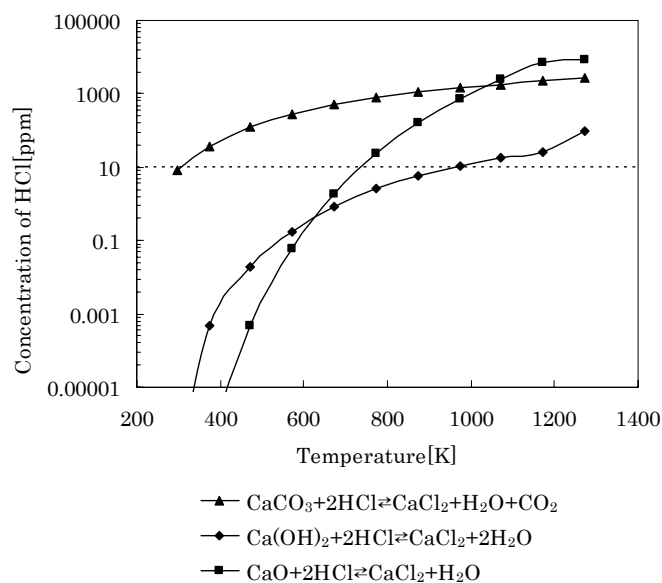


Fig. 2-12 反応(R1), (R4), (R3 または R6)の塩化水素平衡濃度に与える温度の影響

異なる雰囲気下における反応 (R1)、(R4)、(R3 またはR6) の HCl 反応平衡濃度の計算値をFig. 2-12に示す。想定するガス化プロセスにおける生成ガス組成より、大気圧状態での H_2O と CO_2 の体積分率をそれぞれ 0.2、0.1 と仮定して計算を行った。各温度における反応の終点 (平衡組成) より HCl 濃度を 10 ppm以下にするためには、(R1) では 300 K以下、(R4) では 950 K以下、そして (R3 またはR6) では 700 K以下で反応を進行させる必要があることが分かった。

HCl と各Ca系吸収剤の反応速度について検討を行った。化学反応速度の評価については、TG分析器を用いた熱重量分析法によって検討した。 HCl や CO_2 を含む模擬ガスを分析計に供給することにより吸収剤の重量変化測定を行うことで、各温度雰囲気におけるカルシウムと塩化水素の反応について検討した。ガス流量は、いずれの場合も標準状態において $1.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{min}$ で一定とした。実験に用いた試料は、 CaCO_3 (平均粒径 15 μm) および Ca(OH)_2 (平均粒径 41 μm) であり、また CaO は Ca(OH)_2 を 2.0 mg、昇温速度 20 K/minで、773 Kまで昇温させ 10 min保った状態で焼成させたものを用いた。

Fig.2-13 に CaCO_3 と HCl の反応および CaCO_3 の焼成による脱二酸化炭素反応におけるTG曲線を示す。ここで、 W は試料重量[mg]、 W_0 は初期試料重量[mg]とする。 CaCO_3 と HCl の反応試験においては、462 ppmの HCl を含む N_2 を同伴ガスとした。また脱二酸化炭素の反応においても、 N_2 を同伴ガスとして用い、2.0 mgの CaCO_3 を 2 K/minで 1300 Kまで加熱した。 CaCO_3 の HCl 吸収は 600 K以上で進行し始めるが、

Fig. 2-12 の平衡組成から 300 K以下で起こらなければ 10 ppm以下までHClを除去することができないため、反応 (R1) の反応経路では脱塩化水素処理不可能であることが分かった。一方、 CaCO_3 の脱二酸化炭素反応には 800 K以上必要であり、(R2) (R3) の反応に必要な 700 Kより低い温度で反応が進行しないため、 CaCO_3 から CaO の経路を経る反応もまた不可能であることが分かった。

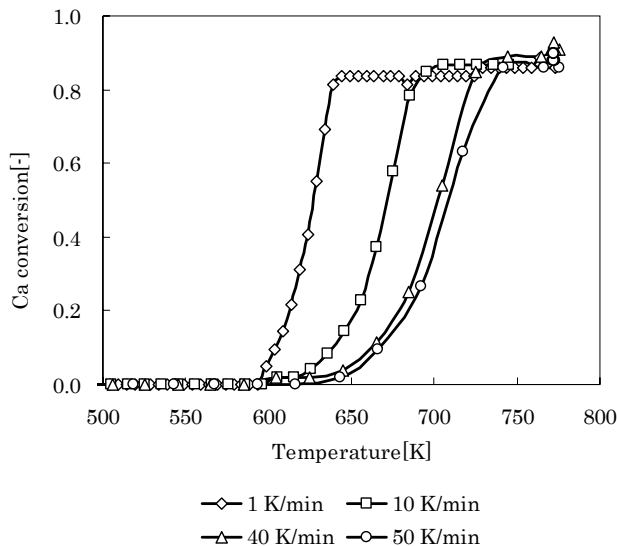


Fig. 2-13 反応(R1)と(R2)の熱重量曲線

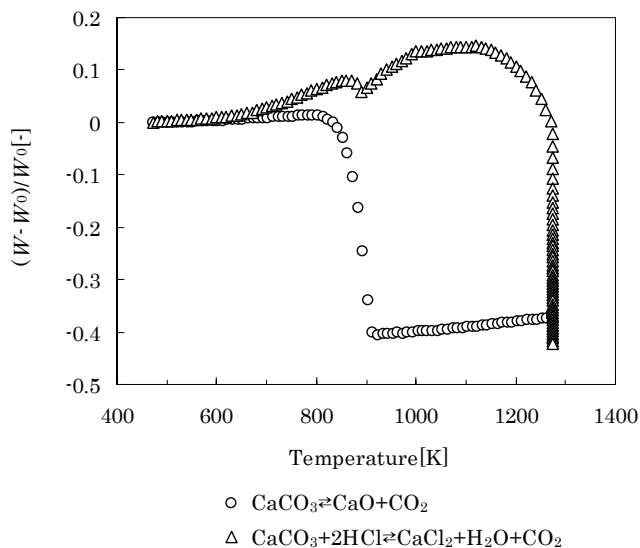


Fig. 2-14 反応(R5)のカルシウム反応率の過渡特性に与える反応温度の影響

Fig. 2-14 に、 N_2 を同伴ガスとし、異なった昇温速度での $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の脱水反応 (R5) におけるCa反応率を示す。ここで反応率とは、{反応した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量}を{初期 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量}で除したものを指す。図より $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は、すべての昇温速度に対して 600 Kより高い温度で脱水していることが分かる。反応率がそれぞれ 1.0 に達していない原因としては、用いた消石灰試料にもともと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以外に微量の不純物が混在していることおよび $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が空気中の CO_2 と反応し、 CaCO_3 に変化しているなどの可能性が

考えられる。

反応 (R5) を経由した反応 (R6) の脱塩化水素反応の可能性を調べるために、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の脱水反応が起こる 600 K以上で CaO と濃度 462 ppm (N_2 バランス) の HCl を反応させた時の Ca 反応率をFig. 2-15に示す。 CaO は HCl と 600 K以上で反応し、化学平衡組成から 700 K以下という基準を満足することから、反応 (R5) と (R6) による脱塩化水素反応は、ガス精製プロセスに適用できる可能性のあることが分かった。また、 CaO と生成ガス中に含まれる CO_2 との反応における Ca 反応率をFig. 2-16に示す。Fig. 2-15の実験と同様に 600 K以上の温度雰囲気下で、20%の CO_2 を流通させた。 CaO は、初期段階において CO_2 と急速に反応した後緩やかに反応が進行する。このことから、生成ガス中に共存する CO_2 によって CaO と HCl との反応が阻害されることが予想される。

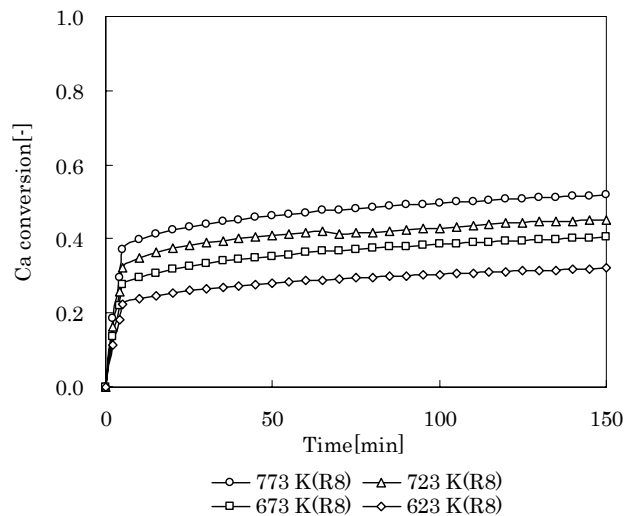


Fig. 2-15 反応(R6)のカルシウム反応率の過渡特性に与える反応温度の影響

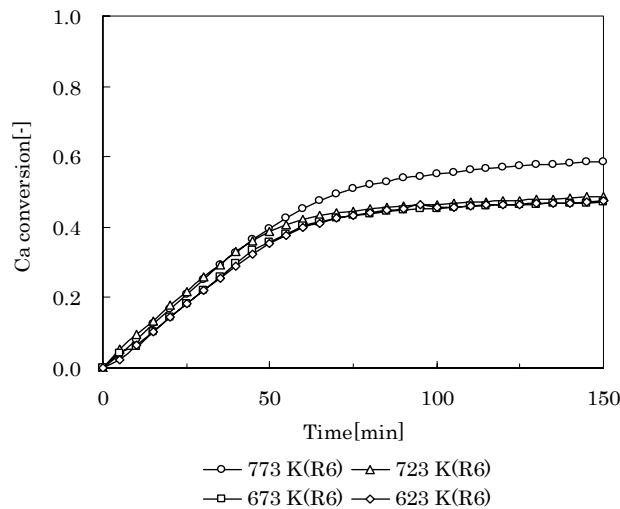


Fig. 2-16 反応(R8)のカルシウム反応率の過渡特性に与える反応温度の影響

反応 (R4) の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と HCl の直接反応および (R7) の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の炭酸化反応における Ca 反応率をFigs. 2-17 および 2-18 に示す。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の脱水が無視できる 600 K以下では、同時に HCl の平衡濃度が 10 ppm 以下になる (Fig. 2-12) ので、600 K以下で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ による HCl 吸収反応を行った。実験 (R4) では、 HCl 濃度 462 ppmと N_2 の混合ガスを 2.0 mgの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に吸収させた。また、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の炭酸化反応 (R7)

では、20 %のCO₂とN₂の混合ガスを流通ガスとして吸収実験を行った。(R4)の反応速度は、温度条件にかかわらず初期段階でほとんど一定であるが、最終的なCa反応率は温度に依存しており、高温であればあるほど高い反応率が得られた。一方、炭酸化反応(R7)の反応速度は、573 K以下の条件で反応(R4)に対して十分に小さい。従って、Ca(OH)₂の直接反応が、生成ガスの脱塩化水素処理にもっとも適した反応であることが分かった。

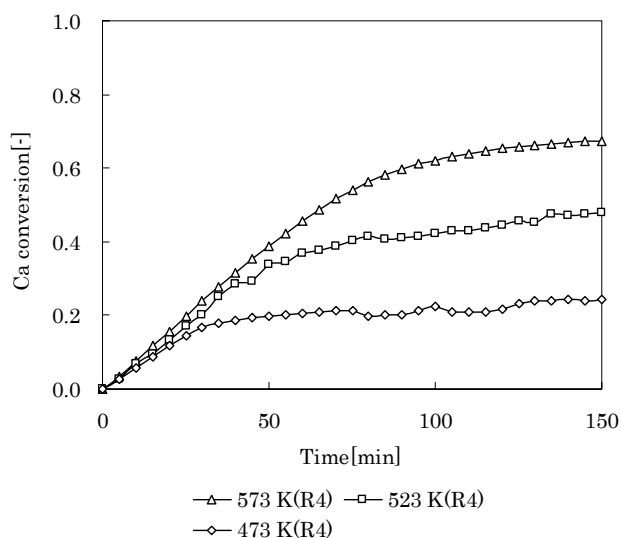


Fig. 2-17 反応(R4)のカルシウム反応率の過渡特性に与える反応温度の影響

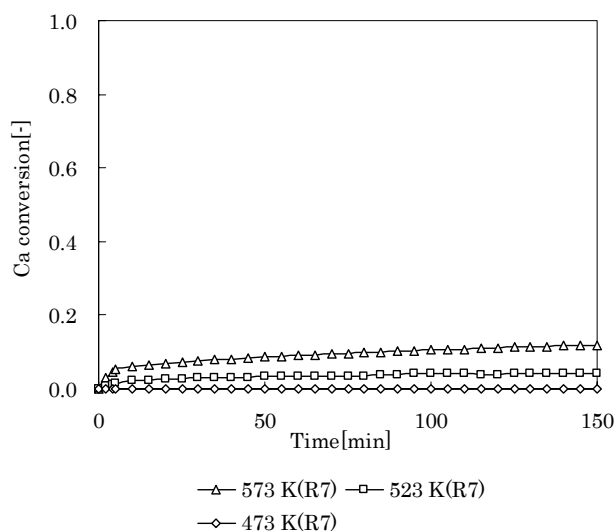


Fig. 2-18 反応(R7)のカルシウム反応率の過渡特性に与える反応温度の影響

2-4. フェーズ I のまとめ

本研究では高カロリーを持つPPと低カロリーのPETとをシングルノズルDTF式ガス化試験装置でガス化試験を行い、メタンによる助燃の投入方法およびその効果を評価するとともに本ガス化炉の運転特性の検討を行い、次のような成果を得た。

- 反応温度を 1300°C 程度の高温に維持するには熱損失が大きいので、原料の部分燃焼だけでは高酸素比保持する必要がある。通常のガス化運転条件の低酸素比における高温条件下のデータを取得することができない。
- メタンを助燃することにより炉内を高温条件に保って実験を行った結果、低酸素比条件においても 1300°C 以上では 80% 以上のカーボン転換率が得られ、チャーや高分子炭化水素発生を 2% 以下に抑えられることを明らかにした。
- 1250°C 以上で、本装置の生成ガス組成は平衡状態に達する。
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の HCl の直接的吸収反応は、ガス化生成ガス中に含まれる CO_2 を考慮した場合には、HCl を 10 ppm 以下に除去するための脱塩化水素処理にもっとも適していると考えられる。
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の HCl の直接的吸収反応の HCl の平衡濃度は、950 K 以下で 10 ppm 以下となる。
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の HCl の直接的吸収反応は、温度 573 K において CO_2 による炭酸化反応よりも極めて大きな速度で進行する。

以上の結果により有機廃物のガス化技術が開発されるとともに、ガス精製技術として生成ガス中の塩化水素を低濃度にまで除去するための最適な Ca 系吸収剤の選定ならびに操作条件を解明した。

3. フェーズ II の成果

3-1. 目的及び目標

地域分散型廃棄物高温ガス変換燃料電池発電システムの開発を目標として、本研究では気流層型高温ガス変換炉の開発を目指した基礎研究を実施している。フェーズ II では、木質系廃棄物を対象としたガス変換のブレイクスルー技術を開発するために、これまでの高温ガス変換炉を改造したガス化試験を行った。また、2005 年愛知万国博覧会用の分散型木質ガス変換発電システム実現に向けた基本データの取得を行った。一方、生成ガス中の HCl 濃度を 10 ppm 以下まで除去しうる脱塩化水素プロセスの開発を目的とし、フェーズ I で解明された Ca 系吸収剤を用いた流動層型乾式脱塩化水素装置の開発を行った。具体的には、以下の研究課題について試験・評価を実施した。

- ① 木粉の供給技術
- ② 木粉の高温ガス変換特性
- ③ ダブルバーナ・ダウンフロー式高温ガス変換炉の開発
- ④ タールの発生によるバグフィルターの閉塞トラブルの解決
- ⑤ 2005 年愛知万博でのガス変換プロセスの提案
- ⑥ 分散型木質高温ガス変換発電に向けたフィージビリティスタディー
- ⑦ Ca 系吸収剤による脱塩化水素特性の高性能化
- ⑧ ラボスケール型の流動層反応装置を製作し、消石灰による脱塩化水素処理試験

3-2. 実験方法

1) 木粉原料の性状

ガス化実験用木粉試料としては、おが屑とロッド及びボールを媒体とする振動ミルを使用して木質チップを粉砕した木粉を用いた。Table 3-1 に示すように、木粉は平均粒径 80 μm で、ほぼ 80% が揮発分であり、高位発熱量は 19.8 MJ/kg である。一方、酸素が約 43% 含まれており、かさ密度が約 0.26 t/m³ となる。また、分析値によりおが屑と粉砕木粉の組成は変わらないが、粉砕木粉の粒度分布は、微粒子の割合がおが屑に比べ高い。ただし、粉砕木粉の元廃材は建築廃材であるため、塩素分が

高い。また、200メッシュアンダー（平均粒子 $43\mu\text{m}$ 以下）の場合、粗い粒子と微粒子が付着によりコーティングされ、100メッシュアンダー以上の粒径に比べ流動性が弱くなると考えられる。従って、今後の木粉ガス化試験では100メッシュアンダー（ほぼ $83\mu\text{m}$ ）以上のサンプルを用いて行い、更にコストを下げることを検討する必要がある。

Table 3-1 試験に用いたサンプルと物質

項目		単位	分析値		分析法等
			おが屑	粉碎木粉	
工業分析	水分	%	7.36	10.61	JIS M 8811
	揮発分	%	80.63	82.12	JIS M 8812
	固定炭素	%	18.76	17.10	JIS M 8812
	灰分	%	0.61	0.78	JIS M 8812
元素分析 (dry base)	C	%	49.20	48.40	JIS M 8819
	H	%	6.30	6.40	JIS M 8819
	N	%	0.22	0.12	JIS M 8813
	O	%	43.66	44.11	計算により算出
	CL	%	0.03	0.12	ボンベ処理 JIS K 0101-32.1
	S	%	<0.01	0.07	JIS M 8813
発熱量	高位発熱量	MJ/kg	19.80	19.60	JIS M 8814
	低位発熱量	MJ/kg	18.40	18.20	JIS M 8814
比重	かさ比重	-	0.26	0.46	JIS M 8807
	真比重	-	1.46	1.42	JIS M 8807
平均粒径		μm	100	83.4	LA-920

2) 高温ガス変換試験装置の概要

ガス化炉の改修

本研究開発で用いた高温ガス変換技術の実用化を目指し、木質バイオマスなどのように低カロリー原料にも対応するため、フェーズ I のガス変換装置を改修して、これまでの「下降流型 (DTF: Drop Tube Furnace) 部分酸化ガス化炉」の名称を「ダブルバーナー式ダウンフロー型高温ガス変換炉」と変更した。原料供給システムは木粉供給システムとプラスチック系原料供給システムの2系統になっており、木粉供給系は木粉専用ホップ、ロータリーフィーダーおよびバーナーから構成されている。CH₄ガスにより助燃する場合には、CH₄ガスを木粉供給バーナーに投入する。一方、ホップには木粉を安定供給するために、振動器とエアレーションノズルの9本を設置した。また、ガス化炉の炉頂には木粉専用バーナーとプラスチック系供給バーナーを設置して、木粉専用バーナーの位置を炉中心軸上部とし、プラスチック系バーナーを従来の点火バーナーの位置にした。

従来のガス化炉下部は冷却塔となっていたが、反応温度の保持が困難であるため、冷却塔を取り替え、下部の内径を上部と同サイズとして、反応部の総高は2mに延長した。また、炉下部には生成ガス中に少量含まれるタールとすすを低減するための吸着剤の供給ノズルを設置した。一方、改造後に

において木粉の処理能力は 20 kg/h であり, PP などの高カロリーを持つ原料処理能力は 10kg/h である. 従来の点火バーナー位置をプラスチック供給バーナーに取り替えたため, 現在は昇温バーナーにより点火と昇温を行う.

3) 操作条件およびパラメータ定義

本研究の運転パラメータとしては, 酸化剤および原料中に含有する投入全酸素 (O) 分と, 原料としてガス化炉に供給した炭素 (C) 分とのモル酸素比 O/C (mol/mol) を採用する

Table 3-2には本ガス化試験の運転操作条件を示す. 本ガス化試験は炉圧0.05MPaで運転を行い, 通常運転では原料供給量が 10~20kg/h程度である. また, フェーズ I で発熱量が低カロリーの物質に対して, 助燃により高温領域を維持することができたため, 本研究でもメタンガスを助燃ガスとして 1.8Nm³/hを投入した. 一方, 従来PPを用いてガス化試験を行う場合にはメタンガスにより助燃したが, 炉改造後にはこれまでの処理量と同じ 10kg/hで助燃しなくても 1200℃以上を保持することができるため, CH₄ガスの投入を停止した. また, 木粉のガス化の場合には処理量を 20kg/hとした.

Table 3-2 ガス化変換試験の操作条件

燃料	燃料供給量	CH ₄ 供給量	O ₂ 供給量	搬送用 N ₂ 量	O/C
	Kg/h	Nm ³ /h	Nm ³ /h	Nm ³ /h	mol/mol
PP	~10	0	4.8~	1.8	0.8~2.0
PET	10~15	~1.8	7.0~	1.8	1.0~2.1
wood	10~23	~1.8	7.0~	1.8	1.0~2.1

3-3. 結果及び考察

1) 木粉供給技術の開発

既設の供給システムでは木粉搬送用窒素量は 60L/分で供給されたが, 炉温度への影響が大きくなり, ガス化反応が不安定であった. また, 搬送管φ4が細く, 閉塞等のトラブルがよく発生した. 特に, 木粉が原料ホップから落下せず, 原料供給が不安定などの問題があり, 以下のような改造を行った.

- ① 木粉の安定搬送を確保するため, 搬送距離を従来より短くする. 原料ホップはこれまでよりほぼ 600mm高くする.
- ② ロータリーフィーダーを原料供給量 15kg/h に合わせて拡大し, ローター溝容積を従来に比べ 33%程度増やす.
- ③ 搬送の閉塞トラブルを抑えるため, 搬送管φ4からφ8にする.
- ④ バーナーの能力を確保するため, 木粉供

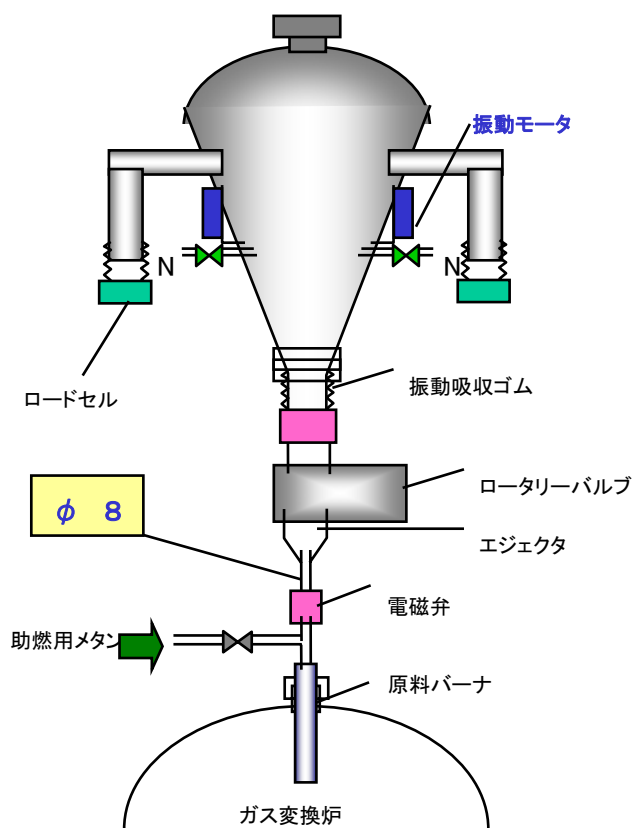


Fig.3-1 木粉の供給システム

給専用ノズルを設置し、従来のノズル径4φを8φとする。

⑤ ホッパを加振とエアレーションする。

木粉の供給システムをFig. 3-1に示す。以上の方法による木粉搬送の窒素量が半分以下に(30L/分)抑制でき、ホッパでの供給が安定され、20kg/h以上の供給が可能となった。

従来のプラスチックの供給系では木粉の搬送ができないため、木粉の専用供給システムを設計・改造し、原料を最大20kg/hで安定供給した。

原料搬送に対しての加圧の影響

過去の木粉ガス化試験では原料ホッパ圧を0.09MPa(ガス化炉の圧0.05MPa)以上に保持しないと、搬送管の閉塞トラブルが発生することがある。また、0.9MPa以上の圧を維持するために加圧用窒素を多量に供給する必要がある。しかし、多量の窒素がガス化炉に供給される場合にはガス化反応温度、ガス組成に影響を与える。これに対して、搬送窒素量を5L/min増加するとともに加圧窒素量を20L/min程度減らすことにより、ホッパ圧が0.06MPaになっても搬送が可能となった。

搬送用窒素量削減方法の検討

上述のようにホッパ圧を低下させるとともに、バグフィルターのホッパに供給していたパージ窒素とサイクロンホッパに供給していたパージ窒素を停止したことによって、現在の投入窒素量はこれまでの窒素量に比べ約40%が減少され、ガス化のガス組成中の窒素分が30%(従来は45%以上)程度となる。

2) 木粉の高温ガス変換特性

ガス化温度の影響

Fig. 3-2, 3-3にはガス化温度とガス組成、カーボンガス化率および冷ガス効率との関係を示す。Fig. 3-2に示すようにガス化温度の増加とともにCOは減少し、CO₂が増加する。また、CH₄分は大幅に減少する。ガス化温度1200℃においてCO+H₂の生成割合は60%となる。カーボンガス化率はガス化の温度の増加とともに増加し、1250℃以上においてカーボンガス化転換率は95%以上となっており、冷ガス効率は50%程度となる。

ガス化炉下部の改造

シンプルなダブルバーナー式ダウンフロー型木質ガス化技術を実用化するには、木粉のガス化反応特性を解明するだけではなく、チャーやタールを充分反応させ、ガス化反応率を上昇することが重要である。従来のガス化炉の下部は高さ1mであり、壁面には水冷管が設置され、ガス温度は400℃程度となっており、主反応段に影響を与えるE部の温度が700℃程度にまで著しく冷却される、したがって、ガス化炉の改造は炉の下部冷却をなくし、高温領域を増やす方法である。

本改造では炉下部に設置された水冷管を外し、反応管内径を上部の反応管φ255と同一系の反応管を設置した。ガス化試験はPPを用いて、改造前後の炉内温度とガス化特性を比較した。Fig. 3-4にはPPガス化における炉内温度分布を示す。図に示すように改造後の高温領域が大幅増加され、メタンガスにより助燃しなくても反応中心の温度は1400℃になり、ガス出口の温度は700℃以上となった。

Fig. 3-5には炉下部改造前後におけるPPを用いてのガス化の生成ガス特性を示す。図に示すように助燃方式や高温領域の増加方式などにより高温領域を保持することが、ガス変換反応を効率よく推進する重要な条件である。

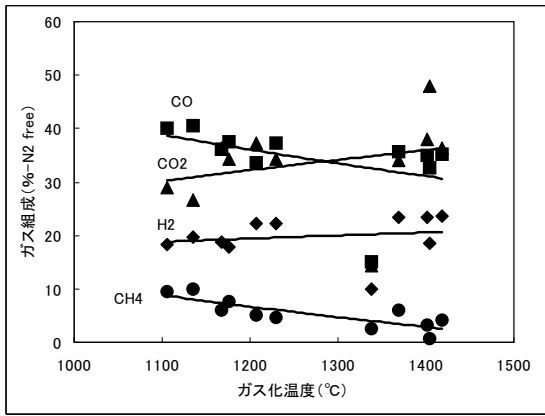


Fig. 3-2 ガス組成と温度との関係

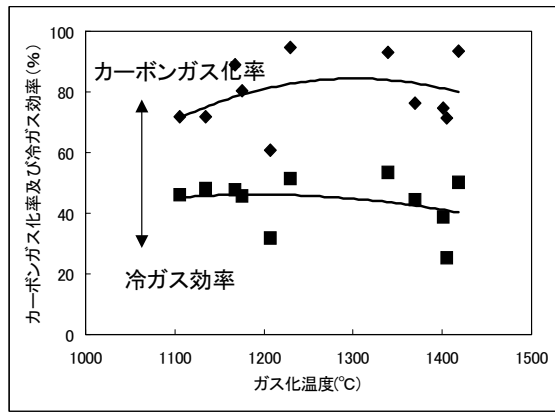
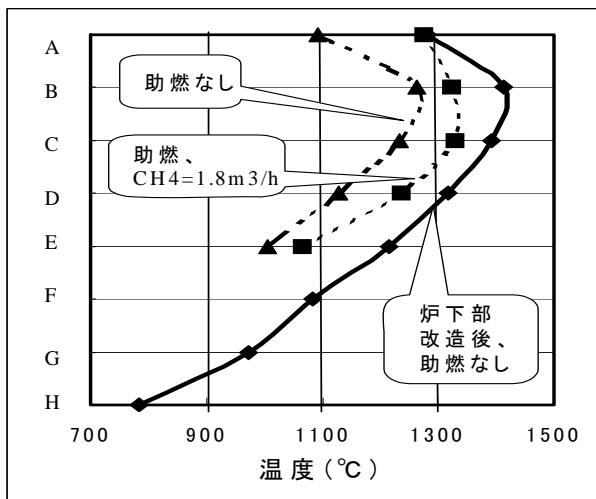


Fig. 3-3 カーボンガス化率及び冷ガス効率と温度との関係



PP供給量:10kg/h; 酸素比:1.7

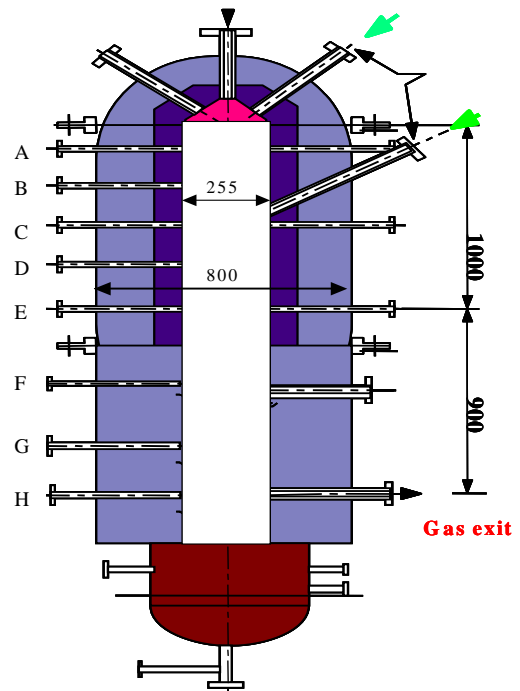
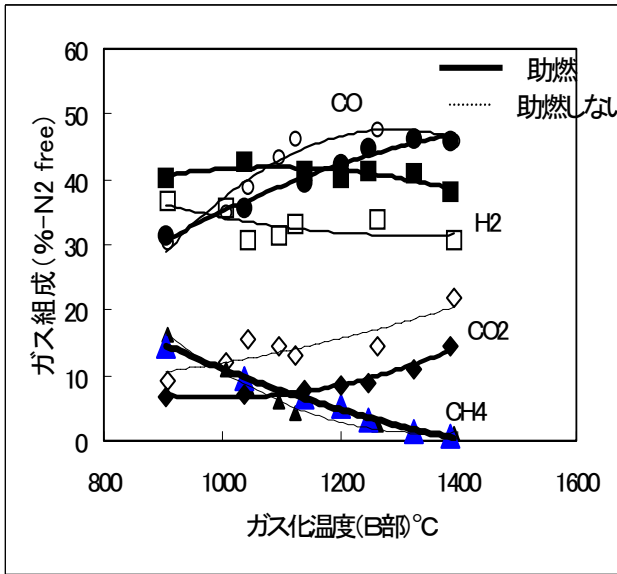


Fig. 3-4 ガス化炉の高さ方向温度分布

木粉のガス変換特性

改造後のガス化炉において原料の20kg/h以上処理ができ、助燃ガスとしてのメタンを1.8Nm³/h投入して、高温ガス変換試験を行い、炉下部改造後にはほぼ1300°C以上の高温でガス化ができることを明らかにした。Fig. 3-6に木粉のガス化において23kg/hを投入する場合の生成ガス組成およびカーボンガス率と酸素比との関係を示す。図に示すようにCO+H₂が約55%を示しており、1300°C近くにCH₄は1%以下となる。また、図に示すようにガス化率と冷ガス効率はそれぞれ95%以上と55%以上になる。

炉下部改造前



炉下部改造後

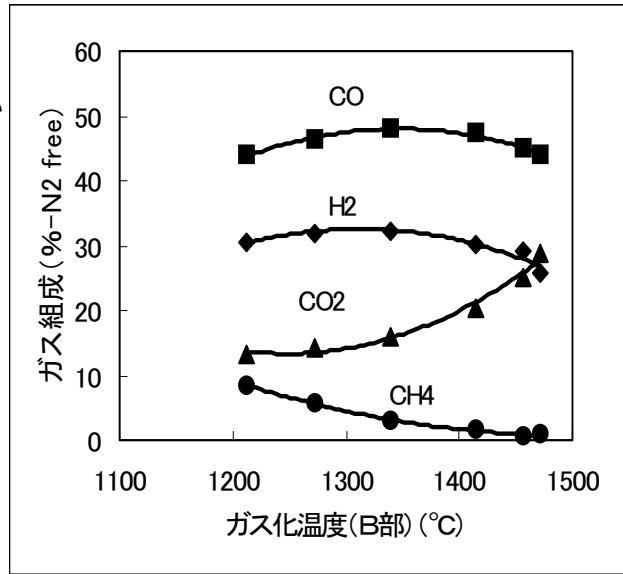


Fig. 3-5 炉下部改造前後における生成ガス特性

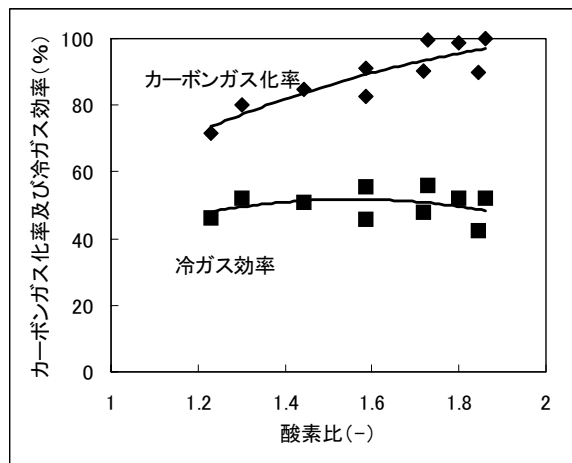
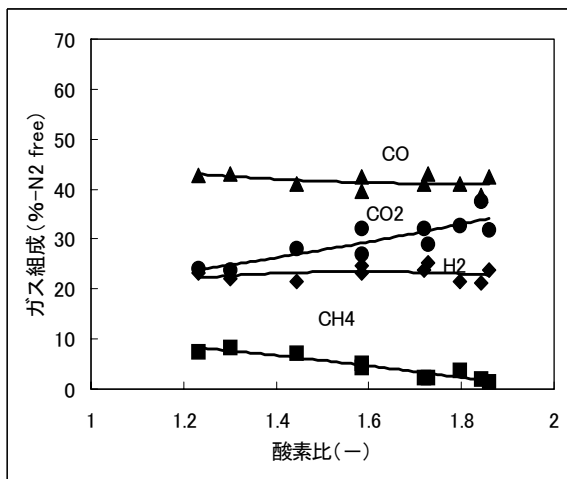


Fig. 3-6 木粉のガス化におけるガス組成およびカーボンガス化率と酸素比との関係

助燃ガスの削減

Figs. 3-7, 3-8 にはCH₄ガスを助燃ガスとして投入した量とガス化特性との関係を示す。ただし、図中横軸のCH₄投入率は、木粉の供給量の17kg/hにおけるCH₄供給量1.8Nm³/hを100%とする。CH₄投入率が50%以上ではガス組成の変化が僅かであるため、長時間運転においては助燃ガスの削減が可能になることから、CH₄供給率は50%で十分と考えられる。また、Fig. 3-8に示すようにCH₄ガスの投入の増加と共に、ガス化率および冷ガス効率ともに低下する傾向が見受けられた。

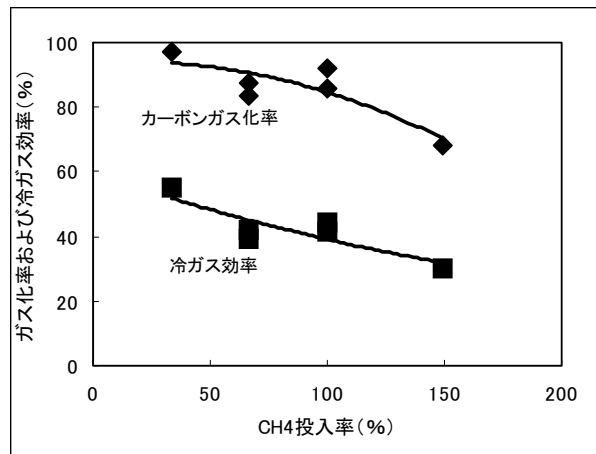
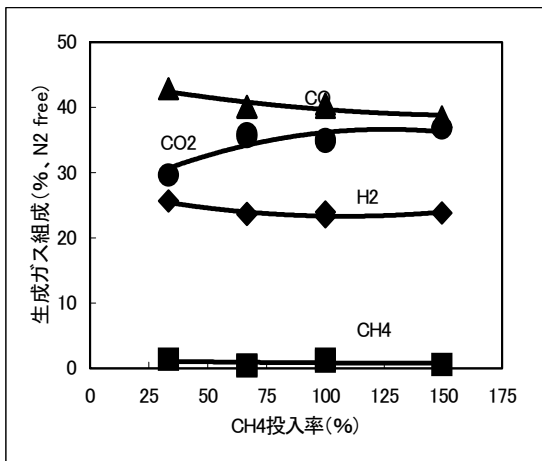


Fig.3-7 木粉投入量 1.7kg/h におけるメタン投入率とガス組成との関係 Fig. 3-8 メタン投入率とガス組成との関係

バグフィルターのトラブル解消対策

バグフィルターの差圧が高くなる原因はガス中に微量のタールが含まれ、タール分がバグフィルターで自重により自由落下し難いためである。問題解決策は、タール分などをガス化炉において十分分解することが前提であると考えられる。従来は炉下部に水冷却管を設置したことと端面が拡大したことにより、液体分が冷却され炉下部で凝縮したが、炉下部の水冷却管を撤去したことにより炉出口の温度が 700℃以上となった。しかし、水分や低酸素比で発生し易いタールなどの液成分がガスと共に炉から流出され、これがバグフィルターに付着して負荷が増大するため、差圧が 4.0kPa 以上を上回り、運転が不安定状態になる。そこで、バグフィルターの温度を水蒸気の凝縮温度より高い 230℃以上に昇温して実験を行ったが、差圧の増大が改善されず、水蒸気よりむしろタールが原因であることが判明した。このような対策としてバグフィルターに粉末石灰石などの固体分を投入して固体分によりタールを吸着して分離しやすくする方式を検討した。不活性粒子の投入によりタールを吸着した後のバグフィルターの差圧を Fig. 3-9 に示す。

本試験では、木粉の供給量は 17.7kg/h、酸素比 1.89 の条件において、30 μm の粒径を持つフライアッシュを吸着剤として炉下部に投入して 4.5 時間連続運転を行い、吸着剤の効果を調べた。その結果、フィルターの差圧は 1 kPa 以下となっており、改造前の 4kPa の差圧に比べ大幅に改善された。

混合物のガス化の特性

有機廃棄物の混合ガス化試験においては、木粉と PET の混合原料および木粉と混合プラスチック (PP, PE, PET) との混合原料を用いて各混合物のガス化特性を調べた。

各原料のガス化における生成ガス組成を Table 3-3 と Fig. 3-10 に示す。図に示すように H₂, CO および CH₄ の可燃性ガスの生成率 (N₂フリー, H₂Oフリー) は非常に近く、70%程度の可燃ガス成分を得られた。また、何れもメタンガスの割合が 2%以下少なく、燃料電池の燃料となる (CO+H₂) 成分が殆どである。

Fig. 3-11 には各燃料のガス化におけるカーボンガス化率と冷ガス効率を示す。(木粉+PET) のカーボンガス化率と冷ガス効率がそれぞれ 80%程度と 40.3%に対して、木粉+ (混合プラスチック) のガス化の場合にそれぞれ 90%程度と 45.5%になる。一方、Fig. 3-12 に各原料のガス変換の物質収支を示すように、何れも CO, H₂ の生成率は 50%程度を示しており、チャーやタールの生成率は 3%以下である。

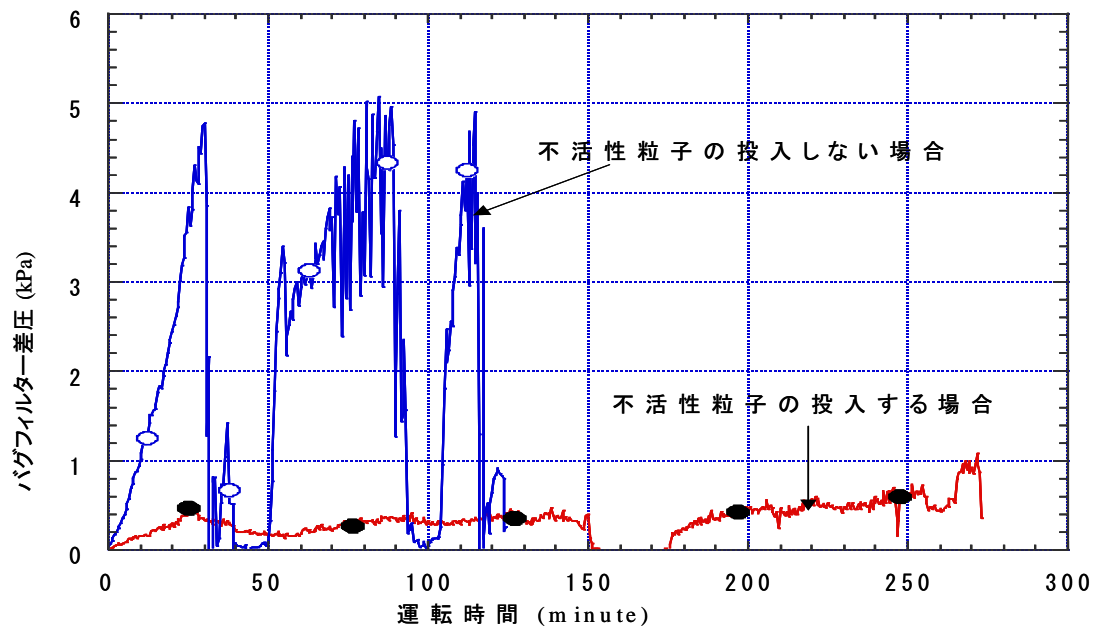


Fig. 3-9 不活性粒子の投入によるバグフィルターの差圧

Table 3-3 各原料のガス化におけるガス組成と発熱量

原料	H ₂ (%)	N ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO (%)	CO ₂ (%)	生成ガス流 量(Nm ³ /h)
木粉	16.3	31.6	1.0	28.3	22.8	28.1
木粉とPET	16.0	32.3	0.8	29.3	21.7	27.2
木粉と混合プ ラスチック	17.9	32.7	1.5	27.8	20.0	31.2

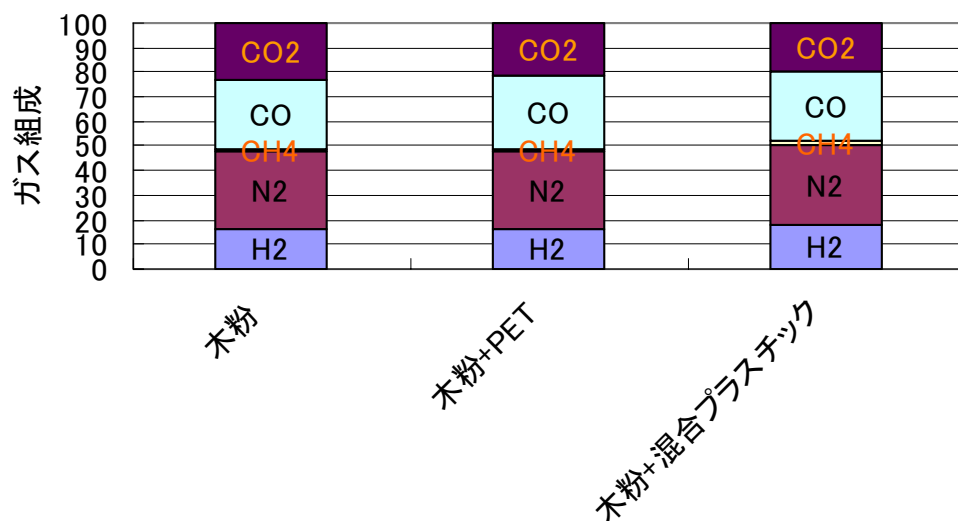


Fig. 3-10 各原料ガス化のガス組成

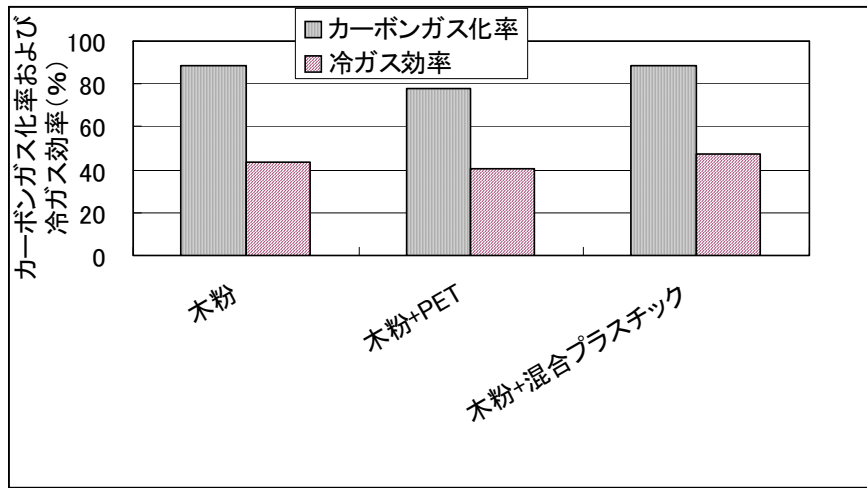


Fig. 3-11 各原料のガス変換におけるカーボンガス化率と冷ガス効率

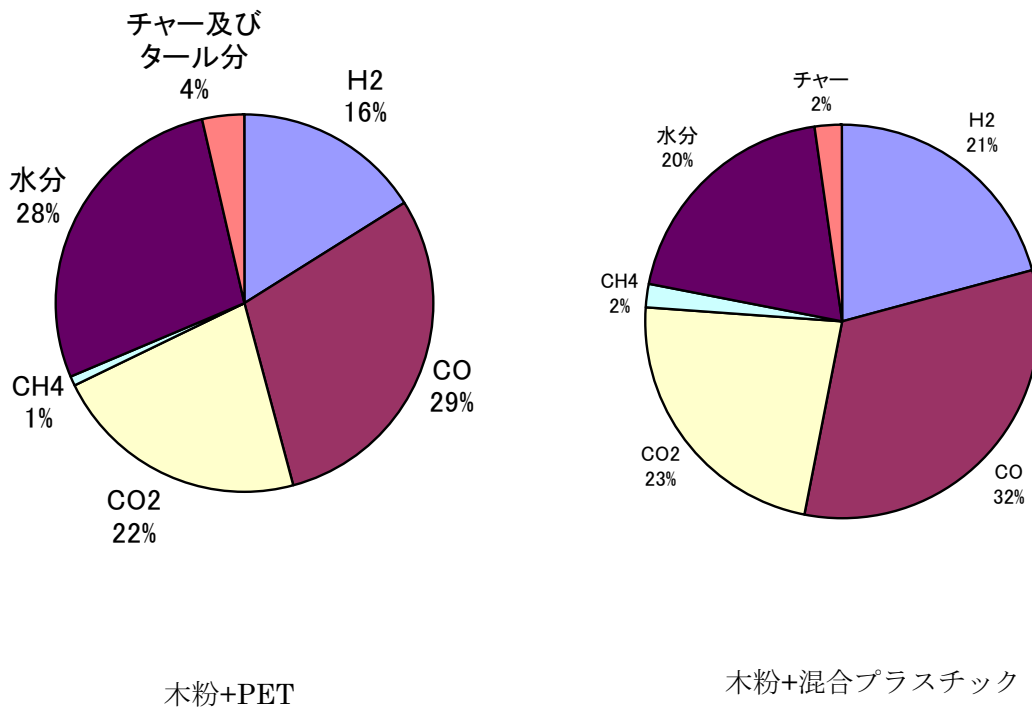


Fig. 3-12 各原料のガス変換における物質収支

2) Ca(OH)₂を用いた脱塩化水素

ガス化プロセスの塩化水素除去に最適であるCa(OH)₂を使用し流動層反応装置による脱塩化水素試験を行った。消石灰粒子はメジアン径 130 μmのものを使用した。流動層を用いた塩化水素試験では、N₂バランスの塩化水素を用いて吸収試験を行った。Fig. 3-13 に、脱塩化水素反応処理試験用流動層反応装置の概略図を示す。反応管は、全長 1180 mmである。反応管は長さ 800 mm、内径 40 mmの反応部および流動層粒子が飛散するのを防ぐための長さ 380 mm、内径 100 mmのフリーボード部となっている。分散板として、ポアサイズ 40-100 μmの多孔質のセラミック板を管の底から 500 mmの高さに設置した。反応管は電気加熱炉の中に設置されており、任意の温度条件下で吸収試験を行うことができる。層の温度は、内部に挿入したK型熱電対によって測定可能で、層の圧力損失は、反応管の底から

80 mmと上端から 80 mmのところに設置された圧力タップにより測定することができる。

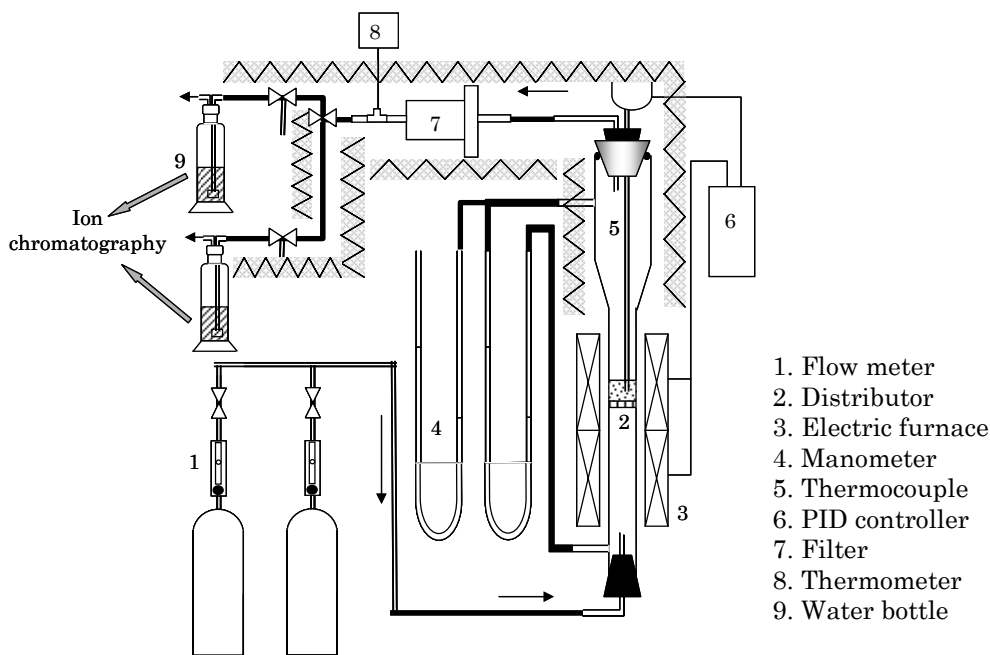


Fig. 3-13 流動層型塩化水素吸収試験装置の概要

流動層内では、任意の濃度のHClガスが、一定の流速で反応装置の底部より供給され、流動化状態のCa(OH)₂とHClを接触させることで反応が進行する。フリーボード部からの出口ガスは、ガスとともに排出される比較的細かい粒子を紙フィルターにより捕集した後、洗浄瓶に導入することで、ガス中の残存しているHClを吸収させた。出口ガス中のHCl濃度を測定するため、洗浄瓶中の水に吸収し、溶解したCl⁻イオンをイオンクロマトグラフにより分析を行った。反応管の出口から洗浄瓶までの配管全体は、脱塩化水素処理反応によって生じる水蒸気を凝縮させないようにリボンヒーターで保温を行った。Ca(OH)₂の投入量は 35 gとし、その時の流動層の静止層高は 4.3×10^{-2} mであった。また、層内温度はFigure 6で示したように最適条件である 573 Kとした。この時の粒子の最小流動化速度は、実測値で 0.78 cm/sである。入口ガスのHCl濃度は、破過時間を短縮するために都市ゴミやバイオマスのガス化で予想される濃度よりもかなり高濃度の 24.5×10^3 ppmとして実験を行った。

Fig. 3-14 に異なったガス空塔速度における流動層反応装置出口のHCl濃度を示す。出口ガス中のHCl濃度は、ガス速度が 5.12 cm/sの場合では実験開始から約 5 時間、最小流動化速度の約 20 倍である 13.42 cm/sにおいても約 1 時間半、10 ppm以下であった。一定時間Ca(OH)₂によるHClの吸収がされた後、突然反応の進行が止まり急激に破過に達する傾向がどのガス速度条件にも見られた。Fig. 3-15 に、ガス速度に対するCa(OH)₂の反応率を示す。反応率は、各ガス速度において約 0.65 の反応率まで直線的に上昇した後、反応の進行が急激に遅くなる。これは、Fig. 2-17 に示したTGによるCa反応率 0.65 と一致している。以上のことから、Ca(OH)₂は反応率が約 0.65 に達するまでは高い反応速度を維持しながらHClと反応していることから、10 ppm以下にHClを除去しなければならないガス精製プロセスにおいて、消石灰流動層が適用可能であることが明らかとなった。

流動層反応装置による脱塩化水素実験において、Ca(OH)₂の反応率が約 0.65 に達した後、HClとCa(OH)₂との反応速度が急激に低下する原因のひとつとして、反応の進行に伴い生成するCaCl₂の結晶が粒子表面で形成し、粒子の細孔を閉塞することが考えられる。そこで、Ca(OH)₂の各反応率(0、0.21、

0.43、0.65) の試料のSEM写真を撮影し、粒子表面を観察した (Fig. 3-16) . 試料作成時の実験条件は、ガス速度 7.59 cm/s、反応温度 573 K、入口HCl濃度 51.0×10^3 ppm、Ca(OH)₂投入量 35 gとした。

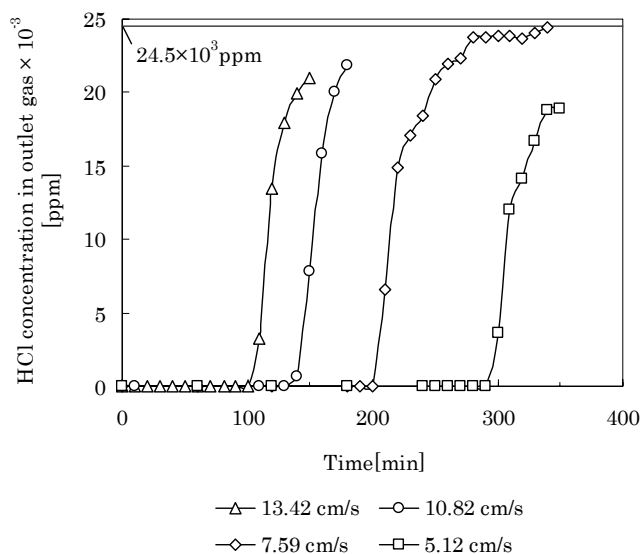


Fig. 3-14 脱塩化水素特性に与える空塔速度の影響

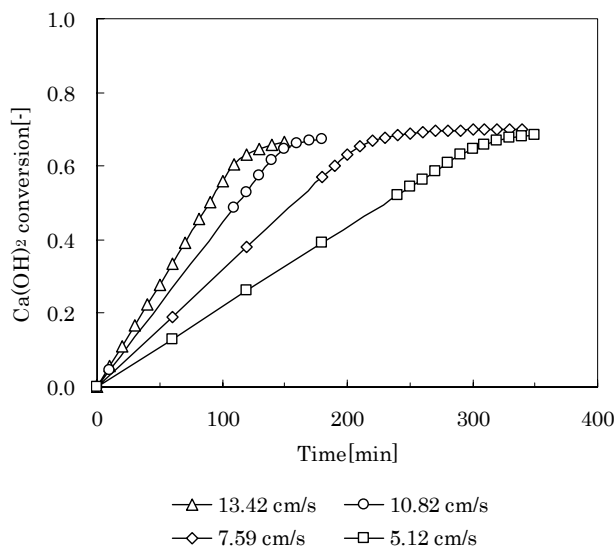


Fig. 3-15 消石灰反応挙動に与える空塔速度の影響

SEM写真より、Ca(OH)₂の反応率が大きくなるにつれて粒子表面にCaCl₂と思われる結晶の形成が進行している様子が確認できる。これより、反応が進行するにつれて粒子表面で結晶が成長し、細孔が閉塞することによってHClの粒子内への拡散が阻害され接触効率が悪くなり、反応速度が急激に低下すると考えられる。

次に、粒子表面の成分を定量するために各反応率の試料についてEDX (エネルギー分散型X線分析装置) を用いて分析を行った。Ca及びClについての成分量をTable 3-4 に示す。これより消石灰の反応率が大きくなるにつれてClの割合が大きくなっているのが分かる。これは、SEM写真によって確認された粒子表面に形成されている結晶が、CaCl₂の結晶であることを示唆している。反応率が 0.65 の時

のClの割合は、Caの約2倍となっているが、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とHClの反応式における化学量論係数の比が2であることを考えると、この時において粒子表面での反応は、ほぼ終了していると言える。このことから、粒子表面の反応が100%に達すると、HClが粒子内へ拡散できず、粒子全体としての反応が終了すると言える。

脱塩化水素反応の進行に伴い、消石灰粒子が有する細孔の閉塞の可能性が示唆されたので、窒素吸着測定に基づく見掛け上の比表面積評価を行った。測定結果をFig. 3-17に示す。測定に用いた試料は、SEM写真で用いたものと同様の消石灰粒子である。図より、反応率の増大に伴い比表面積の値が減少することが明らかとなった。以上の結果から、反応率が0.6~0.7で反応が停止する要因として、塩化カルシウムの生成に伴う細孔の閉塞が挙げられることが示された。

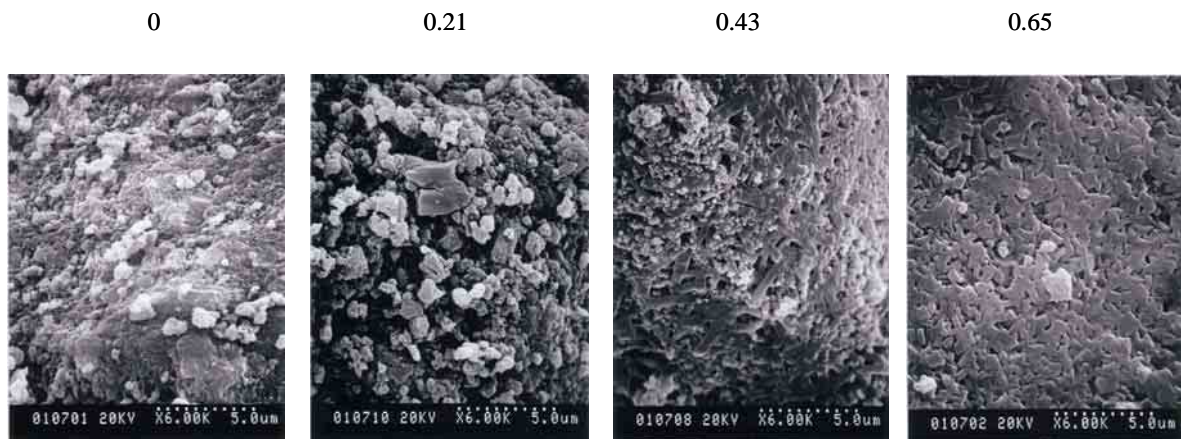


Fig. 3-16 種々の反応率における消石灰のSEM写真

Table 3-4 種々の反応率における粒子表面のCaおよびCl元素の占有率

Element[mol%]	Conversion of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [-]			
	0	0.21	0.43	0.65
Ca	32.91	34.74	28.39	27.31
Cl	0.30	32.56	44.55	53.24

3) ガス化システムのフィージビリティスタディー

本プロジェクトで提案している分散型有機廃棄物高温ガス変換燃料電池発電システムの実用化を想定して、事業化への調査研究（フィージビリティスタディー）を実施した。有機廃棄物には木質系バイオマスを対象とした。検討のモデルケースとして、処理量3.4t/日、34t/日および100t/日の3ケース、地域熱供給事業地区の規模は延床面積15万 m^2 としたときの結果を付図に示す。これらの場合についてバイオマスエネルギー有効回収率を試算したところ、送電端効率はいずれの場合も13.2%、木質バイオマスから木粉への粉碎動力を含めても10.4%となり、処理量3.4t/日および34t/日の小規模ながらこの程度の高い送電端効率が得られることが明らかとなった。また、総合システム効率では、それぞれ80.2%、61.5%、37.3%であった。ただし、34t/日および100t/日の場合について、スケールアップ効果でガス化の冷ガス効率が65%に向上することを想定すると、送電端効率で24%、総合システム効率で、それぞれ76.2%および57.7%に改善される結果が得られた。

3-4. 考察及びフェーズⅡのまとめ

木質バイオマス（木粉）をメインにして高温ガス変換試験を通じて、木質ガス変換特性の評価試験を行うとともに、ガス化における木質の搬送特性や流動性を把握した。これらの結果に基づき木質高温ガス変換炉の安定運転および実用化に必要な不可欠となる、木粉の供給技術、タールやすすによるトラブル発生の制御技術などのブレークスルー技術の開発に成功した。また、2005年愛知万博会場で展示予定であるガス変換発電プロセスと今後の実用化に向けた基礎的知見が得られた。さらに、生成ガスの精製技術を発展させる上で、非常に重要となるCa系吸収剤によるHClの除去プロセスの確立を目指して、流動層を用いた乾式脱塩化水素試験を実施した。以下にフェーズⅡで得られた主な知見を示す。

- ① 60メッシュアンダーの微粒子が安定供給され、20kg/h木粉の供給ができ、木粉の供給プロセスが開発された。
- ② フェーズⅠのDTF型実験用ガス化炉を改造したことにより、実用化にも適用可能なダブルバーナー・ダウンフロー型高温ガス変換炉が開発された。さらに、炉の熱損失を減らしたことにより、助燃用CH₄ガスの投入量も削減された。
- ③ 改造後のガス化炉において、低カロリーを持つ木質バイオマスをガス化して得られた生成ガスは品質が非常に高く、燃料電池（MCFC、SOMC）の燃料となるH₂+COが約55%生成した。また、ダブルバーナー式と助燃方式を併用することにより、1200℃以上の高温領域が確保でき、90%以上ガス化反応率と50%以上の冷ガス効率が得られた。
- ④ タールの吸着剤となる不活性粒子を炉内に投入することにより、バグフィルターの閉塞問題が解決された。さらに、不活性粒子による付着したタールを再び炉内に投入することにより、反応効率向上を図ることができた。
- ⑤ 吸収剤としてCa(OH)₂を用いた流動層反応装置による脱塩化水素処理では、Caの反応率が約0.65に達するまでHCl濃度が10ppm以下に維持される。
- ⑥ Caの反応率が約0.65で、Ca(OH)₂とHClとの反応速度が急激に低下する原因は、反応生成物であるCaCl₂の結晶が粒子表面の細孔を閉塞させ、HClとの接触面積を減少させるためである。
- ⑦ 木質系廃棄物活用分散型高温ガス化ガス利用燃料電池コージェネレーションシステム検討調査を行った結果、他の廃棄物発電システムと比べて同等または有意性が期待できることが示された。

4. 成果の達成度

有機廃棄物高温ガス変換の研究では、高温ガス変換炉を開発して、プラスチック系のガス化率の95%以上を達成して、当初の目標値80%を大きく超えた。また、木粉の供給技術やタールの吸着技術を開発しながら、木質系バイオマスの高温ガス変換におけるガス化率を90%以上となり、燃料電池の燃料になるH₂+COの生成率が60%以上を達成した。このような技術は当初の目標を大きく上回り、2005年愛知万博での高温ガス化炉へ技術移転された。一方、有機廃棄物のガス化で同時に燃料ガスに含まれる塩化水素を、燃料電池にほとんど影響を与えない程度の低レベルまで除去する有効なガス精製技術の開発に成功した。さらに、本システムは他の廃棄物発電システムと比べて同等または有意性が期待できることが示された。

5. 今後の課題

有機廃棄物高温ガス変換技術の研究で開発された原料供給技術，高温ガス変換技術，タール発生の制御技術等の要素技術は，実用化への技術移転を図る上で極めて重要となる．今後は，現在の 20kg/h 実験室規模からスケールアップして 100kg/h(2.4t/d)規模の実証プラントでも安定運転が可能になることを検討する必要がある．また，このような技術を実用化に結びつけていくためには，本プロジェクトで提案している発電プロセスだけでなく，木質系バイオマスを多角的に再利用，リサイクルする総合システムを構築する必要がある，そのための実証研究を行っていく必要がある．

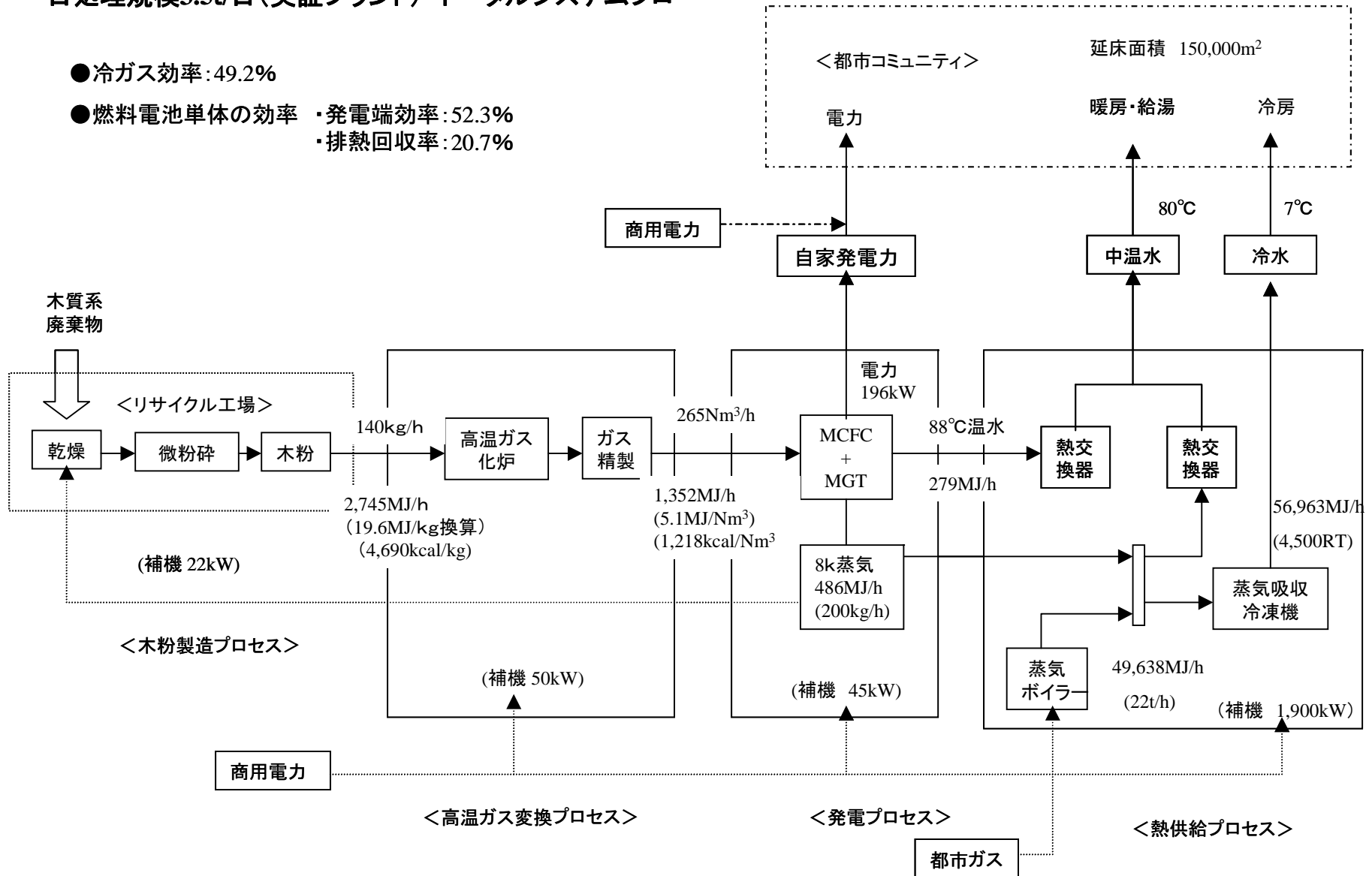
以下に，フェーズⅢとしての取り組みおよび提案公募事業で最近採択され，実施を開始している課題を挙げる．

- 1) 廃棄物高温ガス変換燃料電池発電システムの愛知万博への出展
- 2) NEDO 新エネルギー・産業技術総合開発機構：「新エネルギー等地域集中実証研究」
- 3) NEDO 新エネルギー・産業技術総合開発機構：産業技術研究助成事業「木質バイオマスの高温ガス化発電システムの事業化に対する実証研究」
- 4) NEDO 新エネルギー・産業技術総合開発機構：バイオマス等未活用エネルギー実証試験調査事業（F S）「移動式小型バイオマスガス化発電事業調査」（平成15年度）
- 5) 中部経済産業局：地域新生コンソーシアム研究開発事業「マイクロ波を利用した木質バイオマス液化プロセスの開発」（平成16～17年度）
- 6) NEDO 新エネルギー・産業技術総合開発機構：バイオマスエネルギー転換要素技術開発「バイオマス直噴燃焼式高効率小型発電システムの開発」（平成16～18年度）
- 7) NEDO 新エネルギー・産業技術総合開発機構：バイオマスエネルギー転換要素技術開発「マルチ振動ミルによる木質バイオマスの高効率微粉碎技術の研究開発」（平成16～18年度）

付図

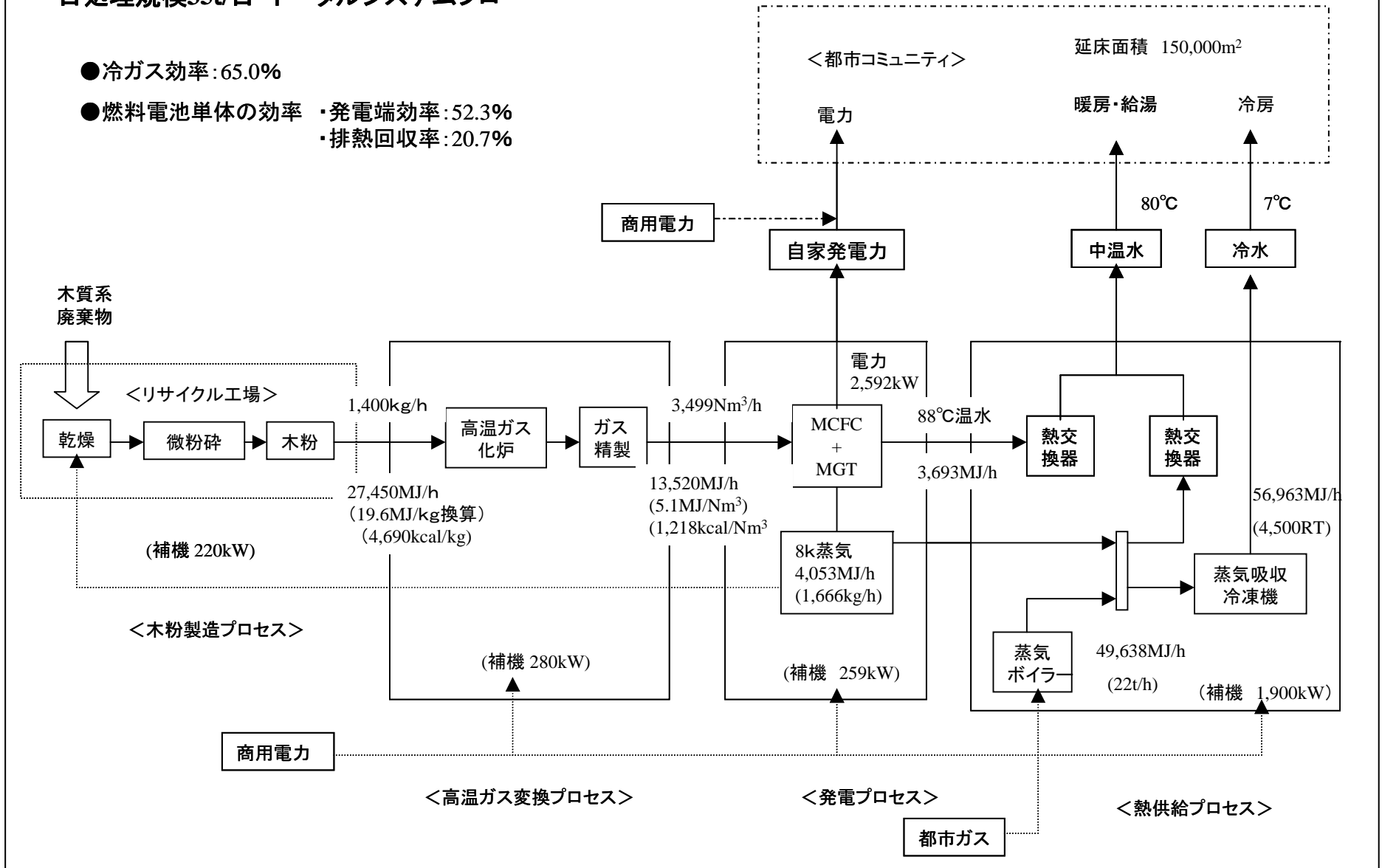
日処理規模3.5t/日(実証プラント) トータルシステムフロー

- 冷ガス効率: 49.2%
- 燃料電池単体の効率
・発電端効率: 52.3%
・排熱回収率: 20.7%



日処理規模35t/日 トータルシステムフロー

- 冷ガス効率: 65.0%
- 燃料電池単体の効率
 - ・発電端効率: 52.3%
 - ・排熱回収率: 20.7%



日処理規模100t/日 トータルシステムフロー

- 冷ガス効率: 65.0%
- 燃料電池単体の効率
 - ・発電端効率: 52.3%
 - ・排熱回収率: 20.7%

