

### 1-3 乾式脱硫化水素用活性コークスの製造プロセスの研究開発

森 滋勝、小林 潤（名古屋大学）

板谷 義紀、小林 信介、劉 貴慶（名古屋大学）

山口正隆、浜井満彦、近藤元博（トヨタ自動車株）

朴 桂林（（財）科学技術交流財団）

#### 1. 研究の目的と概要

有機系廃棄物のガス化で得られた生成ガスを燃料電池発電用燃料に利用するプロセスを開発するうえで、生成ガスに含まれる腐食性の強い硫化水素( $H_2S$ )や塩化水素( $HCl$ )は、発電性能、耐久性などの点で大きな問題を有しているため、高度なガス精製処理が必要となる。

一般に生成ガスに対する脱 $H_2S$ 処理には大きく分けて二つある。一つは湿式法で $H_2S$ 溶解性の強い溶液で吸収させる方法である。もう一方は乾式法で、カルシウム系や鉄系と反応させる方法や現在、主流となっている活性炭を用いて吸着させる方法がある。乾式法は、湿式法と比較して用水の確保や排水処理の必要がないために、設備をシンプル、低コスト・省エネルギーにできるといったメリットがある。しかし、問題点として現在使用されている活性炭のほとんどがヤシ殻系及び石炭系を原料としており、活性炭の製造コストが高くなるために使用済みの活性炭の再生工程が必要不可欠となる。そのため、活性炭吸着法が普及するためには低コストの活性炭が必要不可欠となる。

本研究では、Figure 1 に示すように産業廃棄物の中でも最も処分量の多い汚泥や、間伐材、剪定木、建設廃材といった未利用率の高い木質系バイオマスを活性コークスの原料とし、製造工程において、水蒸気を用いた加熱処理のみとすることによって低コストかつワンスルー利用可能な活性コークスの製造プロセスの開発を目的とした。Figure 2 に本研究で提案する、活性コークス製造からワンスルー利用のフローを示す。原料である汚泥ペレットもしくは木くずペレットを加熱処理することで汚泥活性コークス・木質活性コークスを製造する。これを用いて $H_2S$ を吸着し、使用済みとなった活性コークスは再生せずに燃焼処理してエネルギー回収を行なう。このとき、吸着されていた $H_2S$ は $SO_x$ に酸化される。 $H_2S$ の状態では回収は困難であるが、このように $SO_x$ の状態で排出されることで、排出された $SO_x$ を消石灰と反応させて石膏に固めて回収することができる。

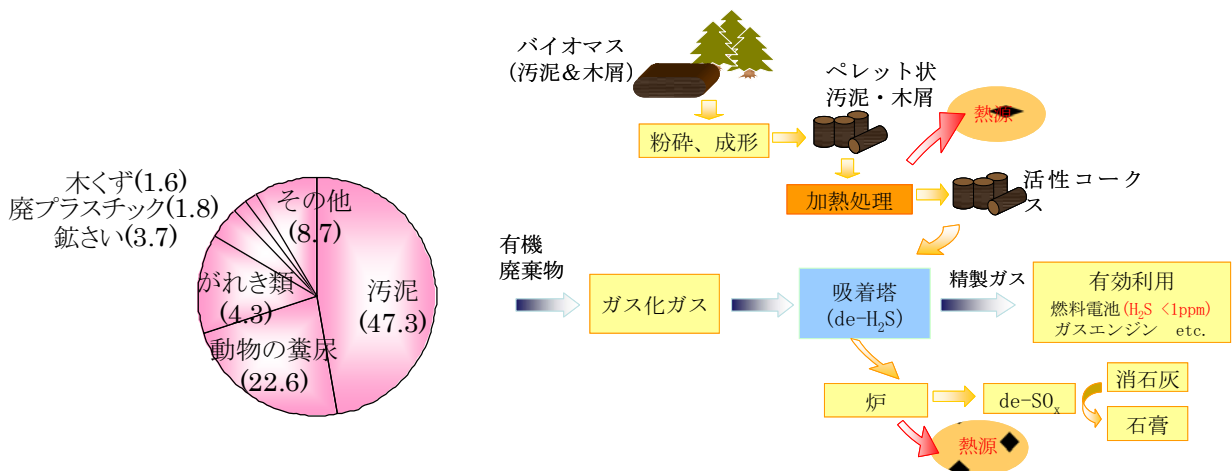


Figure 1 Classification and emission ratio of industrial waste materials (FY1997) Figure 2 Once through utilization of wood activated.

## 2. フェーズ I の成果

### 2-1. 目的及び目標

通常の活性炭製造には炭化・賦活の二段階プロセスが必要となる。しかし、本研究の脱 $\text{H}_2\text{S}$ プロセス実現には低コストの吸着剤が必要となるために、単段プロセスで高い活性を有する活性コークス製造のための操作条件を基礎的観点から明らかにすることを目的とした試験を実施した。特にフェーズ I では、ラボスケールの回分式炭化炉を用い、流通ガスに窒素またはスチームを用いた加熱処理のみで活性コークスの製造試験を行った。また、諸条件で製造された活性コークスの $\text{H}_2\text{S}$ 吸着特性評価試験を行うことで $\text{H}_2\text{S}$ 吸着剤として利用可能な汚泥活性コークスと木質活性コークスの製造条件を明らかにするとともに、連続生産可能な装置開発のための設計指針を得た。

### 2-2. 実験装置及び実験方法

Figure 3 に回分式の固定層活性コークス製造装置の概略図を示す。反応管は石英ガラス製（外径 45mm，高さ約 1m）であり，電気加熱炉に内挿されている。管は二重構造となっており，内管と外管はシリンジゴムパッキンをはめ込むことで密閉でき，流通ガスのみで満たせるようになっている。また，スチーム流量の制御はリービヒ冷却器によって行った。装置下部よりスチーム流通し，スチーム流速を 0.9cm/s~13cm/s 炭化温度を 823K~1123K，炭化時間を 20min~240min の間で変化させた。原料である汚泥ペレット，または，木質ペレットは径約 5mm，長さ約 10mm で押し出し成型されたものである。反応管内を予め加熱処理温度に昇温し，十分に流通ガスでパージした状態で，原料木質ペレットを内管に取り付けられた分散板上に，反応間上部より投入した。比較のために流通ガスとして窒素を用いた木質活性コークスも製造した。

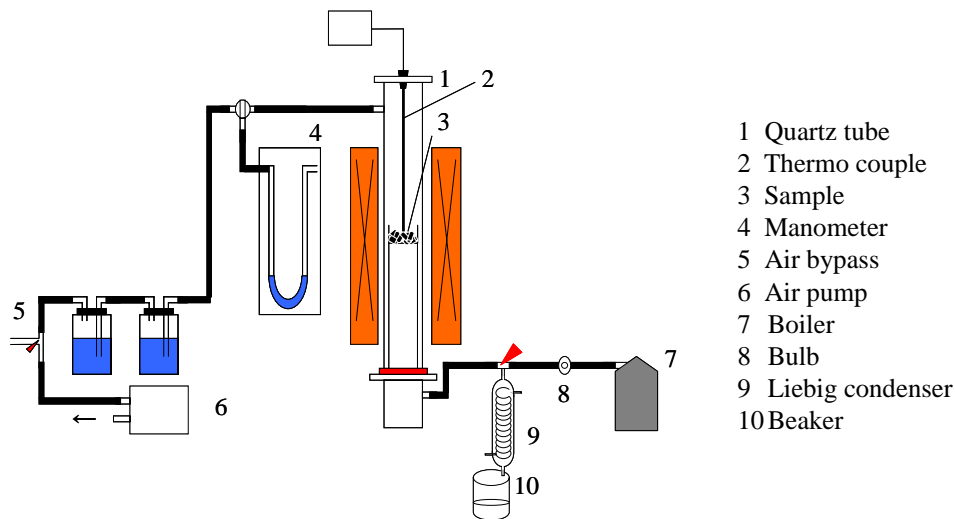
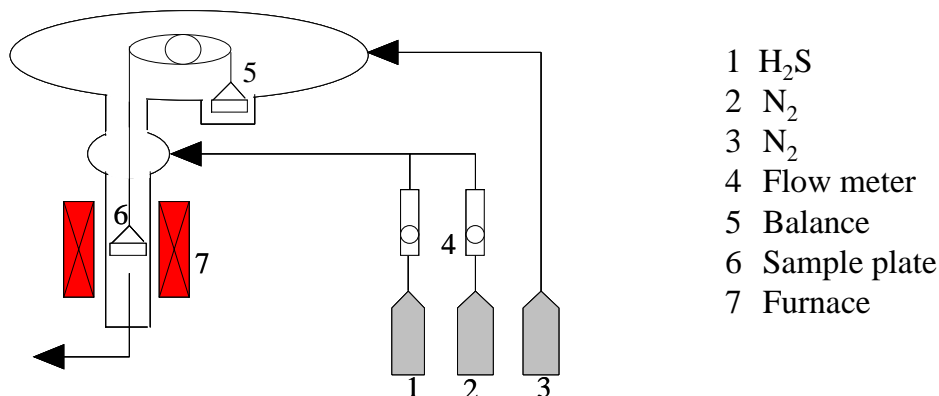


Figure 3. Outline of the experimental setup used for heating treatment test

Figure 4 に $\text{H}_2\text{S}$ 吸着試験に使用した熱重量測定装置(TGA-50/50H)の概略図を示す。 $\text{H}_2\text{S}$ 濃度は約 500ppmの $\text{H}_2\text{S}$ と $\text{N}_2$ との混合ガスボンベと窒素ボンベとをフロート式流量計を用いて，流入ガスの $\text{H}_2\text{S}$ 濃度を調整した。活性コークス製造装置において様々な条件で製造した活性コークスを吸着剤として用いて，-80#もしくは-80#+200#に粉碎した資料を約 10mg使用した。また，吸着能の比較のた

めに石炭活性コークス（比表面積：242m<sup>2</sup>/g），ヤシ殻活性炭（比表面積：1354m<sup>2</sup>/g）についても同様のH<sub>2</sub>S吸着試験を行った．パージガスとして窒素を用い，窒素雰囲気下，473Kで1時間程度脱ガスを行い，所定の吸着温度まで降温して，温度と重量の安定を待った後，吸着試験を行った．また，活性炭に吸着する窒素の量はごく微量であったために無いものとして考えた．



- 1 H<sub>2</sub>S
- 2 N<sub>2</sub>
- 3 N<sub>2</sub>
- 4 Flow meter
- 5 Balance
- 6 Sample plate
- 7 Furnace

Figure 4 Outline of the experimental apparatus for H<sub>2</sub>S adsorption test

### 2-3. 実験結果及び考察

#### 1) 木質・汚泥活性コークスの製造

本研究の実験で使用した試料は，成型汚泥と木質ペレットである．木質ペレットは樹皮，末木，剪定枝等を粉砕した粉体を成型することで作られ，工業分析値を Table 1 に示す．固定炭素分が約 20% となっており，この割合は一般的な活性炭原料であるヤシ殻とほぼ等しい値となっており，活性炭原料として期待できる．一方，成型汚泥は，下水から排出される汚泥を，脱水，乾燥後，押し出し成型したもので工業分析値を Table 1 に示す．他の活性炭原料に比べて，灰分が多く固定炭素が少ないという特徴がある．

Table 1 Proximate analysis of ligneous pellet and sludge pellet

Component	Ligneous pellet	Sludge pellet
Moisture	10.39	32.6
Volatile matter	75.45	36.9
Fixed carbon	19.35	4.2
Ash content	5.2	26.3

粒子密度は製造物の輸送性や実装置への応用の観点から高い値を持つことが望まれる．そこで，木質ペレットを加熱処理温度 823K に固定して加熱処理時間を 20~240min と変化させたときの粒子見かけ密度を Figure 5 に示す．加熱処理時の流通ガスにスチーム，窒素どちらを用いた場合もその値に大きな変化はなかった．次に，加熱処理時間を 60min に固定して加熱処理温度を 723K~1123K に変化させたときの粒子見かけ密度を Figure 6 に示す．加熱処理温度の上昇とともにどちらの場合も減少傾向を示した．ただし，加熱処理時の流通ガスにスチームを用いた場合には温度上昇に伴う密度の低

下が顕著に見受けられた。これは水蒸気による部分ガス化反応によるものと考えられる。

木質ペレットの加熱処理温度を 923K に固定して加熱処理時間を 20~240min と変化させたときの木質活性コークスの比表面積の測定結果を Figure 7 に示す。加熱処理時間 60min 以上において、加熱処理時の流通ガスにスチームを用いたほうが、窒素を用いた場合よりも比表面積が大きいことがわかる。また、炭化時間を 60min に固定して加熱処理温度 823~1023K に変化させたときの結果を Figure 8 に示す。図よりどちらの場合でも 923K 付近で発達した細孔構造が得られていると考えられる。

比較のために、汚泥から水蒸気および窒素雰囲気種々の炭化温度で 20 分間炭化することにより製造された活性コークスの比表面積を Figure 9 に示す。汚泥の場合、固定炭素が極めて少ないため比表面積は 60 m<sup>2</sup>/g 程度と木質に比べて低い値となった。

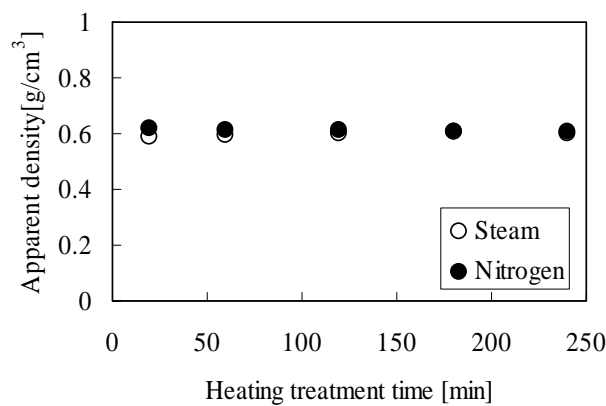


Figure 5 Effect of heating treatment temperature on apparent density  
(Heating treatment time:60min)

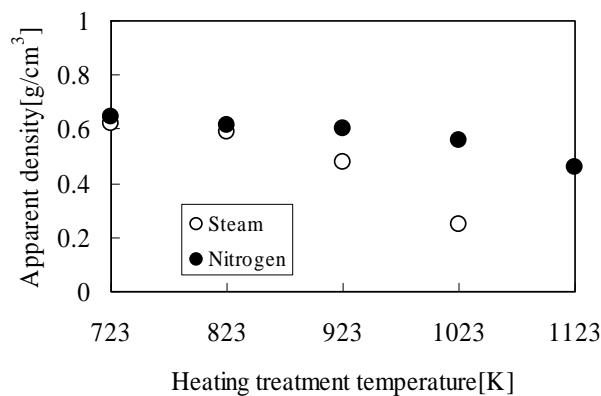


Figure 6 Effect of heating treatment time on BET specific surface area  
(Heating treatment temperature:923K)

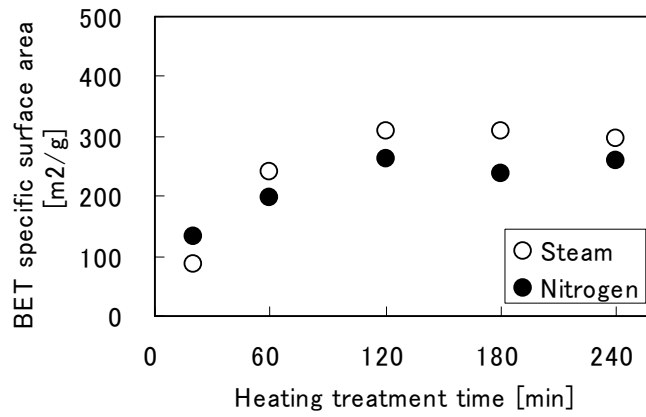


Figure 7 Effect of heating treatment time on apparent density  
(Heating treatment temperature: 823K)

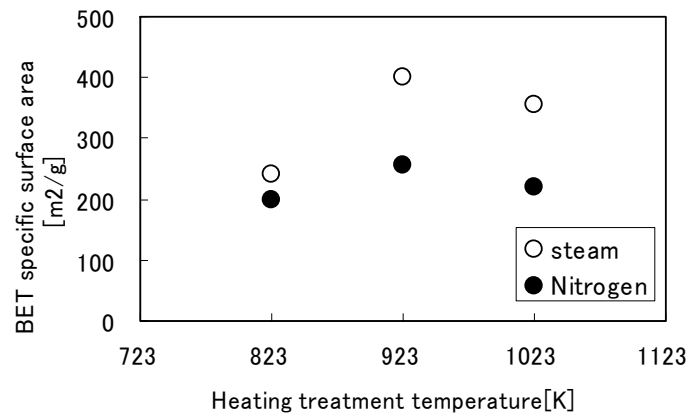


Figure 8 Effect of heating treatment temperature on BET specific surface area  
(Heating treatment time: 60min)

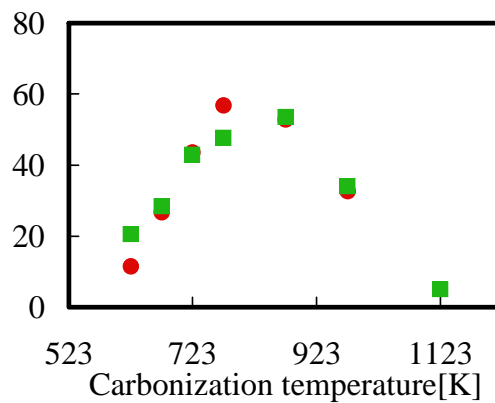


Figure 9 Effect of heating treatment temperature on BET specific surface area of activated cokes produced from sludge (Heating treatment time: 20 min)

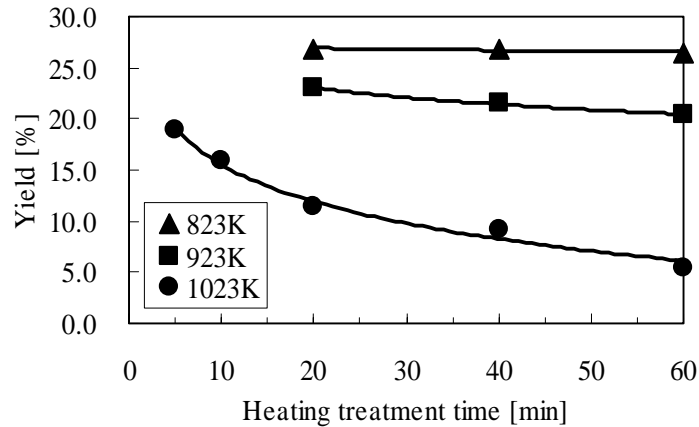


Figure 10 Effect of heating treatment temperature on yield

木質ペレットのそれぞれの加熱処理温度における加熱処理時間による吸着剤収率の変化を Figure 10 に示す. ここでの収率は加熱処理後重量と加熱処理前重量の比で定義した. 加熱処理温度 1023K, 流通ガスにスチームを用いて 60min 加熱処理して製造した木質活性コークスでは, コークスへの収率が 5.5%しか得られなかった. 一方, 加熱処理温度 823K では収率 25%以上で安定しており, 粒子密度も大きいという特徴がある. また, 923K では収率が 20%以上で安定していることがわかった.

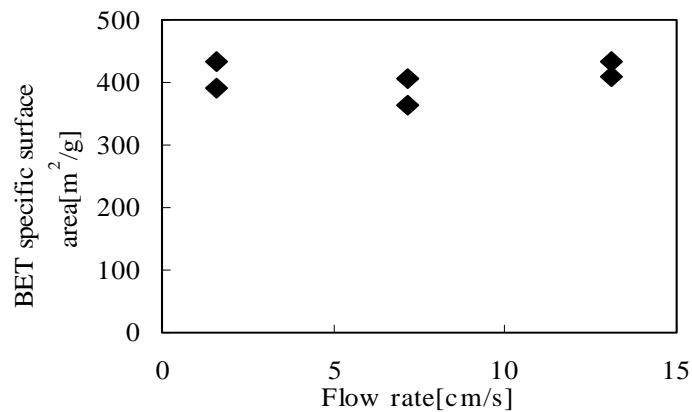


Figure 11 Effect of steam flow rate on BET specific surface area  
(Heating treatment condition:923K,60min)

加熱処理時のスチーム流量が木質活性コークスの性能に影響を与える可能性があったために, スチーム流量を変化させて製造した活性コークスの比表面積の検討を行ない, 結果を Figure 11 に示す. 木質ペレットの加熱処理温度 923K, 加熱処理時間 60min に固定した. 一般にスチームによる熱分解反応および賦活反応は, 反応内表面への吸着, 吸着した反応物の表面反応, 生成物の脱離のいずれかが律速段階となっていると考えられる. Figure11 より流入するスチーム流量による比表面積への影響があまりないと見受けられ, 本研究の加熱処理の場合, 吸着した反応物の表面反応が律速段階となっていると考えられる. これより製造時のスチーム流入量による活性コークスの比表面積への影響はあ

まり見受けられないことが明らかとなった。

## 2) 活性コークスの吸着試験

加熱処理時間 60minで加熱処理温度を 823~1023Kと変化させて製造した木質活性コークスのTGを用いたH<sub>2</sub>S吸着試験結果を、Figures 12 および 13 に示す。サンプルは、木質活性コークスを粉砕し-80#へ分級したものを 10mg使用した。TGへ流入させるH<sub>2</sub>Sガス濃度は 111ppm，吸着温度 423Kとした。Figures12 および 13 は、それぞれ炭化処理時の流通ガスにスチームおよび窒素を用いて製造した木質活性コークスの吸着試験結果を示す。加熱処理時の流通ガスに窒素を用いた木質活性コークスでは、加熱処理温度を変化させても、吸着時間 20 hにおいて吸着量はいずれも約 40mg/g程度であり、大きな値の変化は見られなかった。これに対し、加熱処理時の流通ガスにスチームを用いた木質活性コークスは吸着時間 20 hにおいて、炭化処理温度 823KでH<sub>2</sub>S吸着量は 39mg/g，923Kでは 74mg/g，1023Kでは 96mg/gとなり、加熱処理温度の上昇につれて吸着量が飛躍的に増加することが確認できた。これは水蒸気の部分ガス化反応により、細孔構造がより発達したためと考えられる。これらの結果より、加熱処理時の流通ガスとしてのスチームの有効性が明らかとなった。

Figure 10 に示した吸着剤製造収率を考慮した吸着性能について検討すると、炭化温度 823K での収率は 25%以上で安定しているのに対して、吸着量が少なくなっている。炭化温度 923K では吸着量が多く、収率も 20%以上で安定している。最も吸着量の多い炭化温度 1023K では、収率が極めて低く粒子密度も小さいために原料からの製造を考慮した場合、効率が悪いことが明らかとなった。これらの結果より、総合的に炭化処理温度 923K，流通ガスにスチームを用いて 60min 加熱処理された木質活性コークスが最も有効であると考えられる。

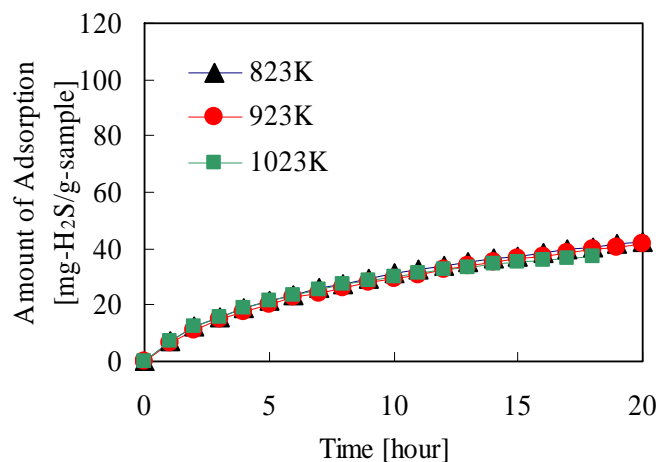


Figure 12 Effect of heating treatment temperature on amount of H<sub>2</sub>S adsorption  
(Heating treatment condition: N<sub>2</sub>, 60min)

流通ガスの加熱処理温度を 923Kに設定し、炭化処理時間を変化させた場合の硫化水素吸着への影響について検討した結果をFigure 14 に示す。流入H<sub>2</sub>Sガス濃度は 111ppm，吸着温度 423K，木質活性コークスを粉砕し-80#へ分級したサンプル 10mgを使用した。図より吸着時間 20 hにおいては炭化処理時間の増加に伴い吸着量の若干の増加が確認できる。ただし、吸着時間 10 hまではどの加熱処理

時間で製造された木質活性コークスにおいても吸着量および吸着速度ともにほぼ等しい性能を有していることがわかった。これらの結果より、加熱処理温度 923Kで流通ガスにスチームを用いて木質活性コークスを製造した場合、加熱処理時間のH<sub>2</sub>S吸着への影響は少ないと考えられる。

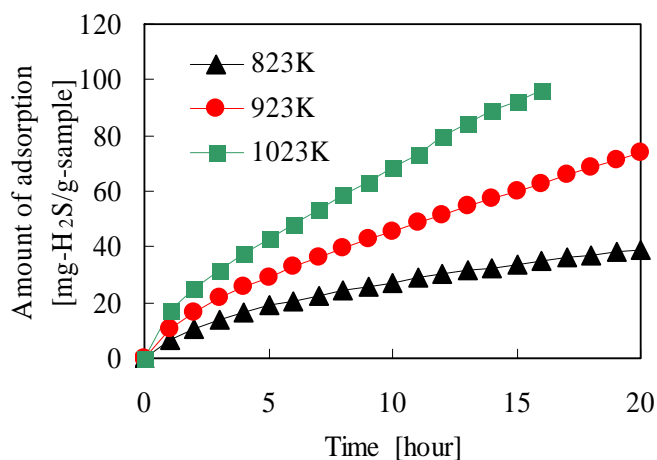


Figure 13 Effect of heating treatment temperature on amount of H<sub>2</sub>S adsorption  
(Heating treatment condition: steam, 60min)

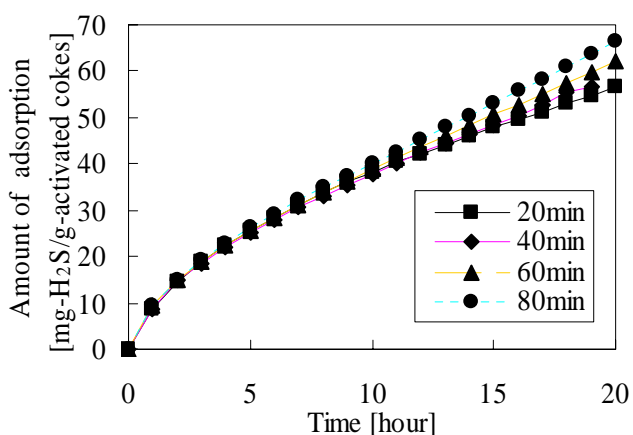


Figure 14 Effect of heating treatment time on amount of H<sub>2</sub>S adsorption  
(Heating treatment condition: steam, 923K)

原料に下水汚泥を用いて製造した汚泥活性コークスのH<sub>2</sub>S吸着試験を行った。加熱処理時間を20minで一定として、スチーム、窒素のそれぞれの雰囲気中で加熱処理温度を変化させて吸着試験を行った。流入H<sub>2</sub>Sガス濃度を170ppmとして、吸着温度423Kの条件で行った吸着試験結果をFigure 15に示す。本図は吸着試験開始から20h経過したときの汚泥活性コークスのH<sub>2</sub>S吸着重量を表したものである。汚泥活性コークスのH<sub>2</sub>S吸着は木質活性コークスと比較すると吸着開始から10h経過したあたりから吸着量が増加しなくなっていく傾向が見られている。図より炭化時にスチームおよび窒素のどちらの雰囲気ガスを用いた場合でも、炭化処理温度が673K、723K付近で最も良好な吸着量を有し



ていることが明らかとなり、723K以上の高温になるにつれて、吸着量は減少する傾向が見られた。雰囲気ガスによる影響については、処理温度が723K以下では窒素が、それ以上の温度ではスチームが硫化水素吸着に有効であることが明らかとなった。

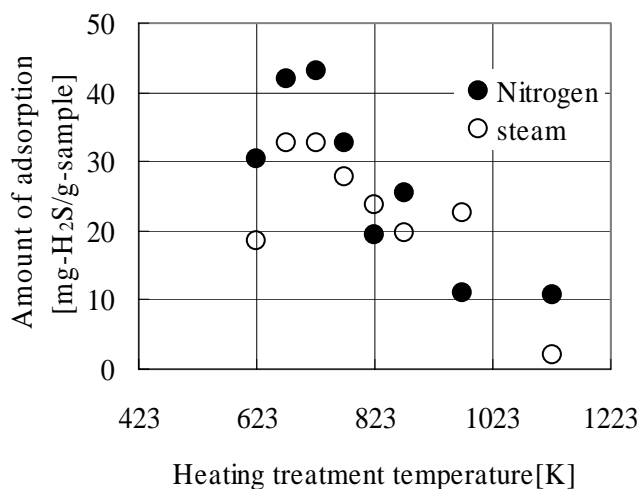


Figure 15 Effect of carrier gas and heating treatment temperature on amount of H<sub>2</sub>S adsorption (Heating treatment condition: 20min)

加熱処理時間 60min, 加熱処理温度 923Kのスチーム雰囲気で製造した木質活性炭コークスについて、吸着性能に与える吸着温度の影響について検討した結果をFigure 16に示す。吸着温度は393K~523Kの範囲とし、流入ガスH<sub>2</sub>S濃度111ppm, 使用する木質活性炭コークスを粉碎し-80#へ分級し、約10mgを使用した。図より木質活性炭コークスのH<sub>2</sub>S吸着量は吸着温度に大きく依存していることがわかる。吸着時間20hと比較すると473KにおけるH<sub>2</sub>S吸着量が最も大きいことがわかった。一般の吸着では物理吸着の場合は低温になるほど吸着量は大きくなることが報告されていることから、本研究で製造した木質活性炭コークスのH<sub>2</sub>S吸着は何らかの化学吸着の影響を受けている可能性が示された。

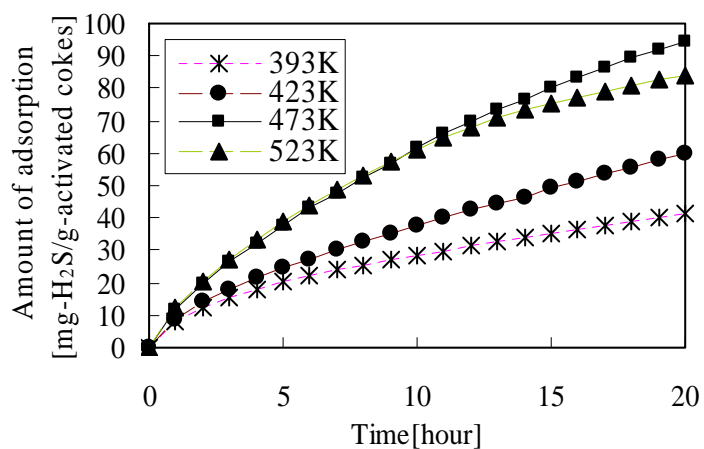


Figure 16 Effect of adsorption temperature on amount of H<sub>2</sub>S adsorption (Heating treatment condition: steam, 923K, 60min)

## 2-4. フェーズⅠのまとめ

成型汚泥を原料とする汚泥活性コークスと木質系バイオマスを原料とする木質活性コークスを、流通ガスにスチームまたは窒素を用い、炭化処理工程のみで製造を行ない、 $\text{H}_2\text{S}$ 吸着能評価試験を行った。その結果、以下の主な成果が得られた。

- ・成型汚泥の炭化処理条件としては、温度 673K から 723K で、流通ガスとして窒素を用いた条件が適している。
- ・汚泥活性コークスは $\text{H}_2\text{S}$ 吸着初期の吸着速度が十分速く、吸着初期においては吸着剤として活用できる可能性が示唆された。
- ・木質ペレットの炭化処理条件としては、温度 923K で、流通ガスとしてスチームを用いた条件が適している。
- ・木質ペレットの炭化処理時間は $\text{H}_2\text{S}$ 吸着には大きな影響は与えない。
- ・木質ペレットの $\text{H}_2\text{S}$ の吸着温度は 473K が最も適している。

## 3. フェーズⅡの成果

### 3-1. 目的および目標

原料に未利用木質系廃棄物として、従来の吸着剤製造プロセスである炭化後賦活処理を行なう二工程のところを、加熱処理のみの一工程で低コストの活性コークスを製造することを目的として、フェーズⅠでは、回分式の固定層型活性コークス製造装置を用いて製造された活性コークスに及ぼす加熱処理雰囲気などの製造条件の影響を検討してきた。これまでの研究より、活性コークスの性状は加熱温度に大きく依存していることがわかった。また、これまでのラボスケール固定層型活性コークス製造装置から実スケール装置への展開を図り、本研究の脱 $\text{H}_2\text{S}$ プロセスを実現するためには、連続式活性コークス製造装置の開発が必要となる。フェーズⅡでは、連続式活性コークス製造装置として、流動層型活性コークス製造装置を提案した。流動層の大きな特長としては、層内温度の均一化が可能であることが挙げられ、加熱温度に大きく影響をうける本活性コークス製造には最も適していると考えられる。そこで、流動層型活性コークス製造装置の開発を目指して、ラボスケール試験装置を試作しコールドモデルおよびホットモデルの両面から試験を実施するとともに、製造された活性コークスの評価試験を行うことにより、実装置への展開の有効性およびスケールアップのための設計指針を得ることを目的とした。また、吸着脱硫装置として回分式の活性コークス固定層型脱硫化水素試験装置を用いて、種々の方法で製造された活性コークスによる $\text{H}_2\text{S}$ 吸着試験を行い、脱硫特性についても検討を加えた。

### 3-2. 実験装置及び実験方法

#### 1) 連続式流動層型活性コークス製造試験

Figure 17 に流動層型活性コークス製造装置を示す。加熱炉底部より 165mm 上に設置された分散板上に 100  $\mu\text{m}$  程度のジルコニアサンドが長さ 300mm、幅 150mm の加熱炉内に層高約 145mm 程度となるように充填されている。流動化ガスを加熱炉下部に設置された分散板下部より流通させることで充填されたジルコニアサンドが流動化され、ジルコニア流動層が形成される。流動層粒子であるジルコニアサンドを装置上部のホッパー、振動フィーダーより一定量流動層内へと供給し続け、炉出口へと溢流させ、ジルコニアサンドの流れを作っておき、木質ペレットを層上部から層内部へと投入し、ジルコニアとの比重の差によって層内部から浮上させ、流動層上部を炉出口方向へと水平に移動

させることで活性コークスを製造する。流動層下部から供給された雰囲気ガスとともに乾留ガスは装置上部から排出され、サイクロン、ガスクーラー、オイルセパレーター、フレアスタックへと導かれる。実験は、窒素を用いてジルコニアサンドを流動化させながら流動層内を昇温し、所定の定常温度近くになったらジルコニアの定量供給を開始した。流動化ガスにスチームを用いる場合には、所定温度に到達したところでスチームへと流入ガスを切り替え、装置全体を雰囲気ガスで十分に充満させた。層内の温度が定常状態となったことを確認した後、木質ペレットを 0.2PCS/S の間隔で投入を開始し、少なくとも約 60min 連続投入し、流動層より木質活性コークスより溢流させることにより、活性コークスの製造を行なった。

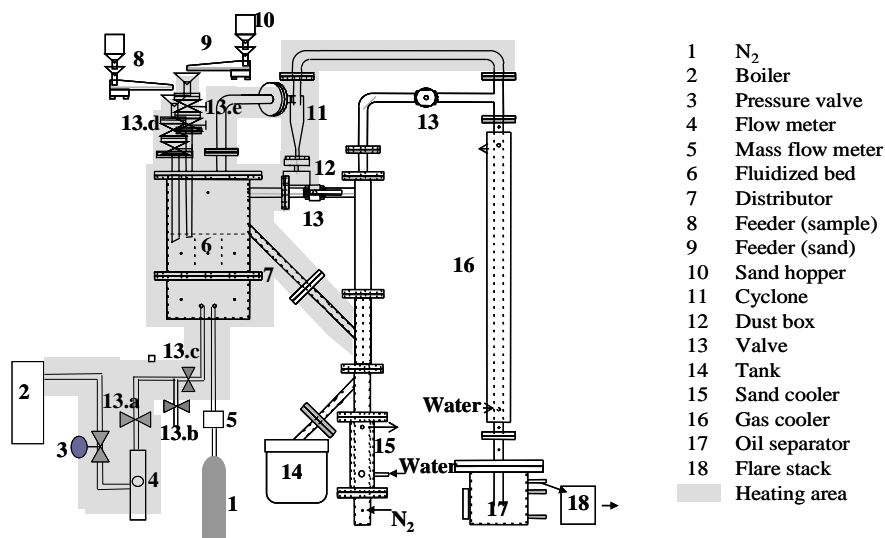


Figure 17 Outline of fluidized bed carbonization equipment

## 2) 固定層型ラボスケール吸着装置によるH<sub>2</sub>S吸着試験

Figure 18 に固定層ラボスケール吸着試験装置の概略図を示す。本装置は活性コークスによりH<sub>2</sub>Sを吸着させてその吸着量を測定する吸着部と、吸着部から流出した硫化水素を酸化させて処理する酸化部に分けられる。吸着管は内径 26.5mm, 外径 28mmのPyrexガラス製で反応管の中央部に焼結板がある。吸着管の焼結板上に活性コークスを充填し、窒素を管に流入させ、473Kにて約1時間脱ガスを行った。サンプルガスは、窒素と硫化水素を所定の濃度になるよう流量調整した混合ガスを予めバイパスさせ、硫化水素濃度が安定したら、吸着管に流入させ吸着試験を開始した。流入ガス量は200ml/min, 吸着温度473K, 空塔速度0.874cm/sで一定とし、吸着試料充填量と流入H<sub>2</sub>Sガス濃度をパラメータとして種々実験を行った。吸着試料には-80+200#に粉碎した木質活性コークスとφ4mm, 長さ5~10mmのペレット状の木質活性コークスを使用した。ペレット状の活性コークスを試料に用いる試験ではガスの偏流が想定されるため、壁効果を減少させるように木質活性コークスと同じ大きさのガラス棒を約1:1で混合させて充填層高を十分高くして吸着試験を行った。

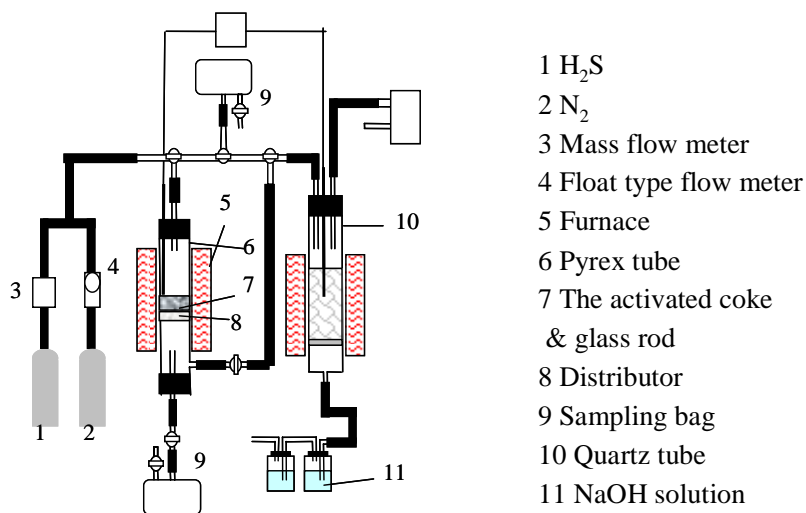


Figure 18 Outline of fixed bed laboratory scale H<sub>2</sub>S adsorption equipment

### 3-3. 実験結果及び考察

#### 1) 流動層型活性炭製造装置のコールドモデル試験

加熱処理時間の制御をするために平均滞留時間の測定をコールド試験で行なった。流動化ガスには窒素を用いて、ジルコニアサンドの最小流動化速度の 1.5 倍である 40 l/min でガスを供給した。トレーサーには木質ペレットを用いて、ジルコニアサンドの供給量を変化させ、Eq.(1)により平均滞留時間を決定した。

$$(\text{Mean residence time}) = (\text{Number of residence pellets in fluidized bed}) / (\text{Feed rate of pellets}) \quad (1)$$

Figure 19 にジルコニアサンドの供給量に対する平均滞留時間を示し、この装置で平均滞留時間は 25min から 40min で制御できることがわかった。

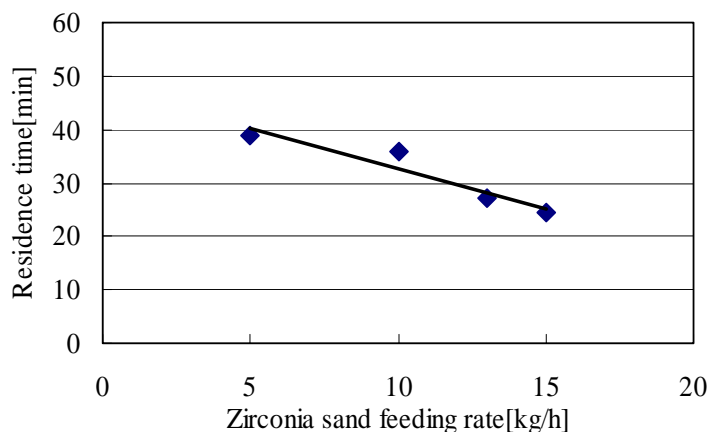


Figure 19 The effect of mean residence time of ligneous pellet on zirconia feeding rate.

## 2) TGによる吸着性能試験

固定層および流動層式製造装置により製造されたそれぞれの活性コークスの $\text{H}_2\text{S}$ 吸着性能を比較検討するために、製造装置以外の製造条件を等しくして製造した活性コークスの $\text{H}_2\text{S}$ 吸着試験をFigure 4のTG分析装置を用いて行った。Figure 20は、炭化処理時間35min、炭化処理温度923Kとして製造した木質活性コークスによる硫化水素吸着量の経時変化を示す。同条件で製造した木質活性コークスにおいても吸着量にばらつきが見受けられたため、吸着時間20hに最大吸着量と最小吸着量を示した活性コークスについて図示した。流動層で製造された木質活性コークスの最大吸着量は固定層よりも大きくなることが見受けられた。吸着量のばらつきは流動層の方が大きくなることが考えられた。これは、原料成分のばらつきや、サンプルごとの滞留時間分布の影響が現れたためと考えられる。

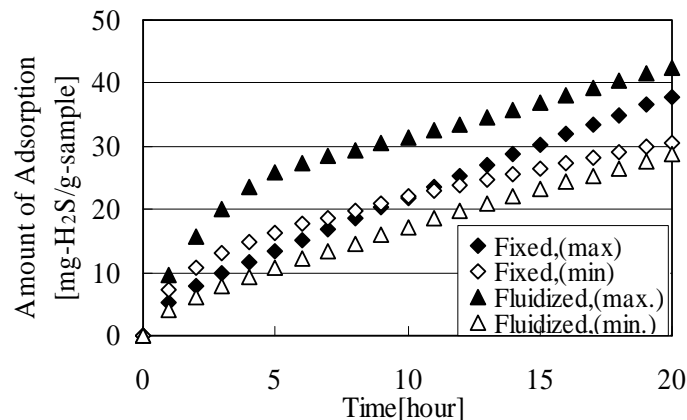


Figure 20 Effect of the manufacturing equipment on amount of  $\text{H}_2\text{S}$  adsorption  
(Heating treatment condition: steam, 923K, 35min)

本研究により製造された活性コークスの吸着性能評価を目的として、一般に工業用に利用されている炭素系吸着材の吸着特性とも比較しつつ検討を行った。成型汚泥を原料として固定層型活性コークス製造試験装置で製造した汚泥活性コークス（炭化処理条件：steam, 823K, 20min）および市販ヤシ殻活性炭、石炭活性コークスの $\text{H}_2\text{S}$ 吸着特性をFigure 21に示す。吸着試験条件は吸着温度423K、流入ガス $\text{H}_2\text{S}$ 濃度170ppmとし、粉碎した吸着剤を-80#に分級したものを約10mg使用した。汚泥活性コークスは20mg- $\text{H}_2\text{S}$ /g-sample程度までは石炭活性コークスと同程度の吸着速度が得られ、吸着量20mg- $\text{H}_2\text{S}$ /g-sampleに達した後は著しく吸着速度が低下する傾向が見受けられた。このことから、本操作条件においては吸着量20mg- $\text{H}_2\text{S}$ /g-sampleまでは、汚泥活性コークスを十分速い速度で有効に吸着材として活用できることを示唆する結果が得られた。

流動層型活性コークス製造装置にて製造された木質活性コークスの $\text{H}_2\text{S}$ 吸着についても、市販ヤシ殻活性炭と石炭活性コークスと対比しつつ、同様の $\text{H}_2\text{S}$ 吸着試験を行った結果をFigure 22に示す。吸着試験は流入ガス $\text{H}_2\text{S}$ 濃度111ppm、吸着温度473Kで実施し、試料には粉碎した吸着材を-80+200#で分級したものを約10mgを使用した。本実験で使用した木質活性コークスの製造条件は923Kのスチーム雰囲気炭化処理時間35minのものを用いた。ヤシ殻活性炭は大きな比表面積を持つにもかかわらず、吸着量は小さいことがわかる。一方、ヤシ殻活性炭の約6分の1の比表面積をもつ石炭活性コークスは吸着時間20hにおいて最も大きな吸着量となった。また木質活性コークスは吸着初期において石炭

活性コークスとほぼ同等の $H_2S$ 吸着をすることがわかった。本研究では乾式 $H_2S$ ガス精製にて木質活性コークスをワンスルー利用することを目指しているために、吸着初期の吸着速度が重要となる。比表面積の最も大きいヤシ殻活性炭の初期吸着速度はあまり良くないことから、吸着速度は比表面積だけでは必ずしも評価できないことが示された。

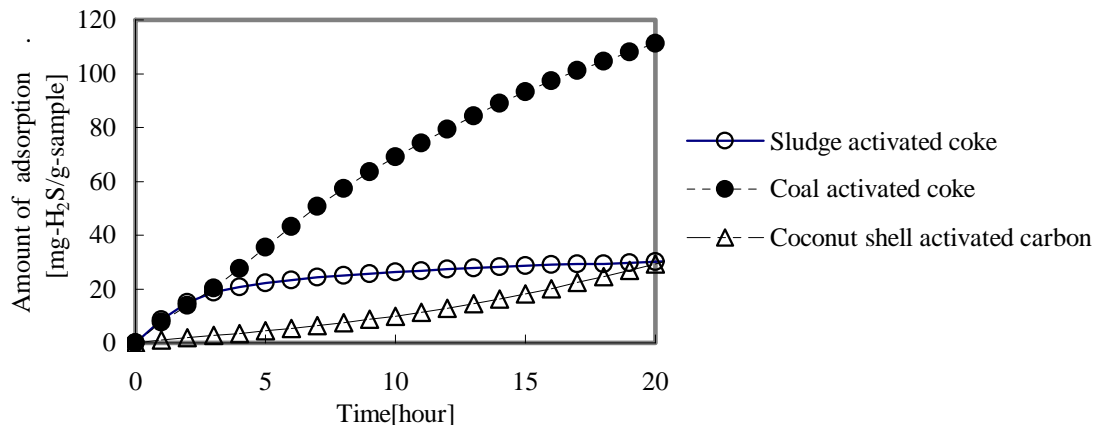


Figure 21 The effect of the adsorbent on amount of  $H_2S$  adsorption

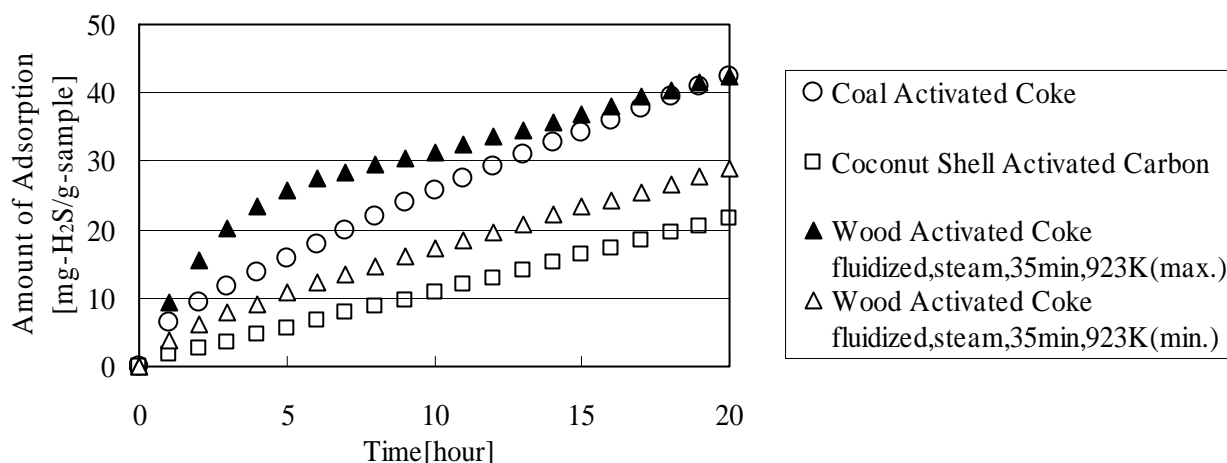


Figure 22 The effect of the adsorbent on amount of  $H_2S$  adsorption

### 3) 固定層型ラボスケール吸着試験装置による $H_2S$ 吸着試験

Figure 18 に示した固定層型ラボスケール吸着試験装置を用いて、木質活性コークス、石炭活性コークス、ヤシ殻活性炭を粉砕し-80+200#に分級したもの 0.6g を吸着剤として使用し、 $H_2S$ 吸着試験を行った。吸着層には吸着材とガラスビーズ ( $\phi 177 \mu m \sim 250 \mu m$ ) を質量比約 5 : 1 となるように混合したものを使用し、層高は約 10mm とした。木質活性コークスは固定層で加熱処理温度 923K, 加熱処理時間 60min で製造したものを使用した。試験条件は反応管内温度 373K, 流入ガス  $H_2S$  濃度 111ppm ガス流速 8.73mm/s として吸着試験を行った。各種吸着材充填層の出口ガス  $H_2S$  濃度の経時変化を Figure 23 に示す。これより反応管内温度 373K に対する吸着剤の吸着能は市販石炭活性チャーが

最もよくH<sub>2</sub>S濃度 1ppm以下を約 40min維持した。本活性炭のH<sub>2</sub>S濃度 1ppm以下の維持時間は約 20minであり、ヤシ殻活性炭についてはH<sub>2</sub>S濃度 1ppm以下をほとんど維持することはなかった。

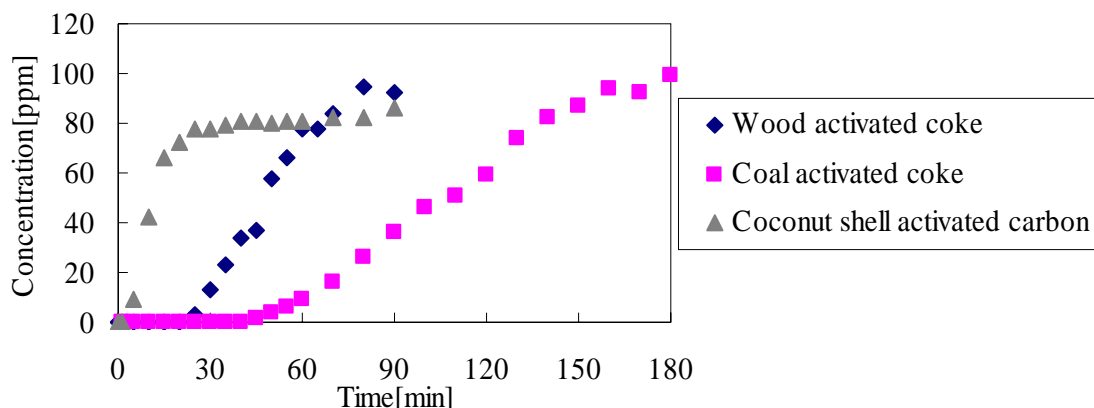


Figure 23 The effect of the adsorbent on H<sub>2</sub>S adsorption  
(Heating treatment condition: steam, 923K, 60min)

ペレット状の木質活性炭を使用し、充填活性炭重量を 1.15g, 2.24g, 3.50gと変化させ吸着性能を比較した。木質活性炭は固定層で炭化処理温度 923K, 炭化処理時間 60minで製造したものを使用した。また、壁効果により硫化水素ガスが活性炭と接触せずに流通する量を減らすために、木質活性炭とほぼ同程度の大きさのガラス棒を約 1 : 1 の割合で混合させたものを吸着剤として充填した。このとき充填活性炭重量に対応する層高は、それぞれ 15mm, 30mm, 49mmである。実験は反応管内温度 473K, 流入ガスH<sub>2</sub>S濃度 111ppm, ガス流速 8.73mm/sとして行った。これらの条件における出口ガス濃度の経時変化をFigure 24に示す。充填した活性炭重量の増加に伴い、出口ガス中H<sub>2</sub>Sを低濃度に維持できる時間が延長されている。固定層における吸着では、吸着層入口部から逐次吸着され、固定層内で流れ方向に濃度分布が生じる。そのため充填量の多い方が、H<sub>2</sub>Sを低濃度にまで低下させるのに十分な吸着速度を維持しうるためである。1.15gにおいて 1ppm以下を全く維持できない理由は、ガスが活性炭層内の滞留時間内に 1ppm以下にまで吸着させる速度を確保することができず、硫化水素がそのまま層出口から流出してしまうためである。

#### 4) 細孔構造に与える製造方式の影響

フェーズ I で行った固定層型活性炭製造試験装置と連続式流動層型活性炭製造試験装置により製造された活性炭の比表面積などの細孔構造に与える製造方式の影響について、検討した。活性炭製造は、製造装置以外の製造条件を炭化処理時間 35min, 炭化処理温度 923K で等しくして製造した木質活性炭の比表面積を測定・比較した。Table 2 に各条件の BET 比表面積の値を示す。この結果より流動層も固定層も比表面積の値としては大差がないことが明らかになった。また、窒素雰囲気で作られた活性炭よりもスチーム雰囲気で製造された活性炭のほうが大きな比表面積が得られた。これは、炭化時にスチームによる部分ガス化反応がある程度同時に進行して賦活効果が得られ、細孔が発達したと考えられる。

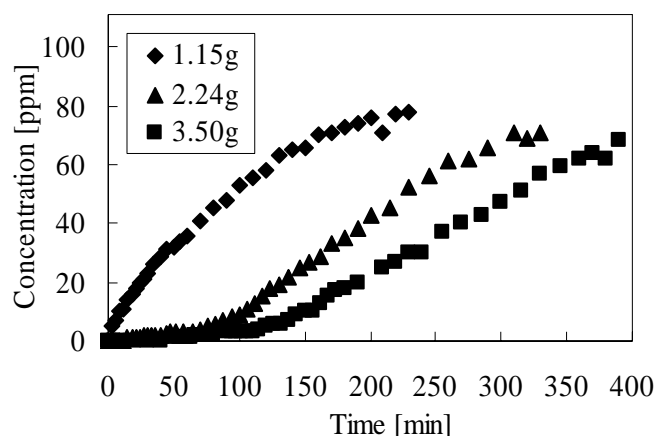


Figure 24 Effect of sample weight and height of bed on H<sub>2</sub>S adsorption  
(Heating treatment condition: steam, 923K, 60min)

Table 2 BET surface area of wood activated coke  
(Heating treatment condition: 923K, 35min)

Sample	BET surface area [m <sup>2</sup> /g]
Fixed bed · N <sub>2</sub>	189
Fixed bed · Steam	357
Fluidized bed · N <sub>2</sub>	193
Fluidized bed · Steam	336

### 3-4. フェーズⅡのまとめ

成型汚泥を原料とする汚泥活性コークスと木質系バイオマス为原料とする木質活性コークスを、流通ガスにスチームを用い、炭化処理工程のみで製造を行なう連続式流動層型活性コークス製造装置の開発を目的として、製造試験およびH<sub>2</sub>S吸着能評価試験を行った。また、製造された活性コークスを用いて固定層型脱H<sub>2</sub>S試験装置による吸着特性について検討を行った。その結果、以下の知見が得られた。

- ・流動層型活性コークス製造装置を用いて回分式の固定層型活性コークス製造装置を用いて製造した木質活性コークスと同等の木質活性コークスを連続的に製造することが可能である。
- ・木質活性コークスはH<sub>2</sub>S吸着において、ヤシ殻活性炭、工業用石炭活性コークスと比較しても同等、またはそれ以上の吸着能を示す。
- ・固定層型脱H<sub>2</sub>S試験装置によるH<sub>2</sub>Sの吸着破過特性から、活性コークスのある量以上充填することにより、H<sub>2</sub>Sを1ppm以下に低減させることができる。

## 4. 成果の達成度

有機廃棄物から高温ガス化技術により燃料ガスに変換して燃料電池発電プロセスに応用するうえで、



廃棄物中に含まれる硫黄分からガス中へ変換される硫化水素を、1ppm 以下の極めて低濃度に低減する必要がある。本研究では、大量の排出量があるにもかかわらず、従来ほとんど未利用となっていた活性汚泥および木質バイオマスを原料とする活性コークスを簡易プロセスで安価に製造して、脱硫化水素吸着材として利用するプロセスの開発を目的としてきた。その結果、簡易的に水蒸気雰囲気下で炭化させることにより製造した活性コークスは、硫化水素に対してヤシガラ活性炭より優れた吸着性能を有し、工業用脱硫剤である石炭活性コークス同程度の性能であることを明らかにした。また、実用化を想定した連続式流動層型活性コークス製造装置の開発に成功するとともに、製造された活性コークスを用いて脱硫化水素装置を模擬したラボスケール試験装置により、ガス中の硫化水素を 1ppm 以下に低減することができることを実証した。以上の成果は、当初設定した研究開発目標を十分達成するとともに、未利用廃棄物から極めて簡易的に有用な活性コークスの製造に成功した点で、当初目標以上の成果が得られた。

## 5. 今後の課題

今後の課題を大別すると、本方式により製造される活性コークスの高機能化の要因を解明するための基礎研究・学問的体系化と実用化・実証試験が挙げられる。これらの具体的課題は以下の通りである。

- 1) 細孔構造と $\text{H}_2\text{S}$ 吸着速度および吸着量の相関性ならびに吸着機構の解明。
- 2)  $\text{H}_2\text{S}$ の吸着平衡論の解明。
- 3) 活性コークスの大量生産を目的として、連続式流動層型活性コークス製造装置の実証試験。
- 4) 有機廃棄物のガス化により生成されるガスからの脱硫化水素によるガス精製装置の実証試験。
- 5) 活性コークスによるワンスルー式ガス精製システムの実証試験およびフィージビリティスタディー。

一方、フェーズⅢに向けたテーマとしては、上記3)～5)が考えられる。これらのテーマを融合して今後可能性のある提案公募事業へ提案していきたいと考えている。