

〈特別研究課題〉 建築系木質廃棄物のサーマルリサイクル
～木質バイオマスのガス化特性に及ぼすガス化剤種の
影響とバイオマス中に含有する微量金属成分の挙動～
助成研究者 名古屋大学大学院 成瀬 一郎



建築系木質廃棄物のサーマルリサイクル
～木質バイオマスのガス化特性に及ぼすガス化剤種の影響と
バイオマス中に含有する微量金属成分の挙動～

成瀬 一郎
(名古屋大学大学院)

Thermal recycle of constructed woody wastes
-Effect of gasification agents on reaction characteristics of woody
biomass and behaviors of trace metal compounds in biomass-

Ichiro Naruse
(Nagoya University)

Abstract:

Objective in this study is to elucidate the fundamental gasification characteristics for various carbonaceous resources. Effects of temperature and combination of gasification agents on the carbon conversion were experimentally carried out by gasification of woody sawdust in an electrically heated drop tube furnace. Comparing the gasification characteristics by a single gasification agent such as CO_2 or H_2O to those by co-gasification of CO_2 and H_2O mixture, higher CO concentration was formed under the co-gasification condition at the temperatures less than 1473K. This synergy effect was also confirmed by the kinetic analysis of elementary reactions. Formation characteristics of trace metal compounds, especially for Se and As, were also studied experimentally and/or thermodynamically. Both Se and As compounds might exist as gaseous phase under the gasification condition. Therefore, those compounds tended to be enriched in the fine particulates formed during the gasification.

1. 緒言

建築系木質廃棄物のリサイクル法は、木材の性質をそのまま利用するマテリアルリサイクル、木材の主組成であるセルロース、リグニン等の成分を化学変換して製品化するケミカルリサイクルならびに木材から熱あるいは電気エネルギーを得るサーマルリサイクルの3つに大別できる。一般的に、建築系木質廃棄物には、プラスチック、鉄、コンクリート等、木材以外の様々な異種物質やバインダー等の有機溶剤あるいはCCA（クロム・銅・ヒ素化合物系木材防腐剤）を含有している場合が多く、このような不純物の種類と含有率がリサイクル品の質の高低に影響を及ぼす。したがって、建築系木質廃棄物をリサイクルする場合、前処理が必要不可欠になり、中でもマテリアルあるいはケミカルリサイクルの場合には、建築系木質廃棄物に含有している木材そのものの性質や成分を再利用することから、精密な前処理が必要になる。一方、サーマルリサイクルに関しては、適切なエネルギー変換技術と排煙処理技術を選択すれば、マテリアルあるいはケミカルリサイクルと比較して、前処理が簡易になり、また、ある程度、高効率に熱および電気エネルギーを得ることができる。

このような現状に鑑み、本研究では、前処理が簡易な建築系木質廃棄物のサーマルリサイクルに着目した。このサーマルリサイクル法には、通常、建築系木質廃棄物を直接燃やし熱あるいは電気エネルギーを得る燃焼法、廃熱を利用して無酸素雰囲気中で熱処理する熱分解法、廃熱あるいは建築系木質廃棄物を一部燃やしてその燃焼熱を熱源としCOおよびH₂のような合成ガスを生成するガス化法がある。燃焼法は建築系木質廃棄物から熱エネルギーを得る最も容易なエネルギー変換技術ではあるものの、熱エネルギーよりもより質の高い電気エネルギーを得る場合、燃焼プロセスはエクセルギー損失が高い変換技術であるので、多量の建築系木質廃棄物を収集して燃焼させる大規模なボイラ蒸気発電システムが必要になる。また、熱分解法は、無酸素高温雰囲気中で建築系木質廃棄物を処理しなければならないので、高温の廃熱が必要になるとともに、熱分解時に発生する多量のタールの処理あるいはその有効利用が、技術開発上、課題となる。一方、ガス化法は、建築系木質廃棄物の一部を燃やしてその燃焼熱をガス化反応の熱源にすることから、燃焼法と比較してエクセルギー損失を低く抑えることができ、また、熱分解法と比較してもより高温で熱処理を行うのでタールの発生を抑制できる。また、生成したガス化ガスである合成ガスは、ガスエンジン等の燃料として利用でき、熱および電気エネルギーを同時に得られる小規模のコ・ジェネレーションシステムを構成することができる。しかし、建築系木質廃棄物のガス化技術を実用化する上でブレイクスルーしなければならない課題があり、それは

- 1) ガス化効率に及ぼすガス化剤種の影響
- 2) 建築系木質廃棄物に含有している微量金属成分の挙動

であり、未だ解明されていない。1)に関しては、バイオマス中の炭素のガス化反応には、 $C+CO_2 \rightarrow 2CO$ および $C+H_2O \rightarrow CO+H_2$ という2つの反応経路があり、現状、両反応の反応速度の温度依存性やCO₂やH₂Oというガス化剤が混在した場合のガス化反応に及ぼす相乗効果については明らかにされておらず、本研究において実験的に解明するとともに、素反応速度論を用い理論的にも考察を行う。2)の微量金属成分については、セレンと砒素に焦点を合わせ、ガス化反応過程におけるセレンおよび砒素化合物の固体側への分配挙動を実験するとともに、熱力学化学平衡計算によりその化合物形態を推測する。

2. 木質バイオマスの基礎ガス化特性

2.1. 実験試料

本実験では、建築系廃棄物の模擬試料として、杉の大鋸屑を使用した。実験を安定的かつ化学反応律速で行うために、試料粒径を $150\mu\text{m}$ 以下に調整し使用した。また、バイオマス試料の水分を一定条件とするため、オープンで333K、24時間乾燥させた後、デシケータ内で24時間保管した。本試料の性状を表1に纏める。

表1 杉の大鋸屑の燃料物性

Proximate analysis				Ultimate analysis			
Moisture	wt%	Dry base	3.80	C	Wt %	d.a.f	47.56
VM			86.09	H			5.66
FC			11.79	N			0.27
Ash			2.12	S			—
			O (balance)	46.51			

2.2. 実験装置

ガス化実験に用いた実験装置である電気加熱式ドロップチューブガス化炉の概略図を図1に示す。本装置は、試料供給部、電気炉および試料採取部から構成されている。まず、試料は装置上部の試料供給部において回転式テーブルフィーダにより一定供給し、マスフローコントローラにより制御された搬送ガス (N_2) とともに反応管 (アルミナ製：内径72mm) に導入する。ガス化剤である CO_2 は搬送ガスに所定量混合する。一方、 H_2O は約623Kまで加熱された蒸気発生装置によって気化させた後、約473Kに予熱しながら反応管に供給する。ガス化剤の供給量は、 CO_2 ガス化、 H_2O ガス化および共ガス化のいずれの場合も、バイオマス中の炭素に対して量論比の1.2倍とした。反応管への導入部 (インジェクタ) は水冷2重管構造であり、また、反応管本体は周囲に設置した電気炉によって所定の温度に制御している。反応生成ガスの採取はステンレス製のサンプリングプローブを用いた等速吸引を行っている。サンプリングプローブは水冷2重管構造となっており、Arガスによる反応生成ガスの希釈も同時に行っている。なお、このように希釈する理由は、プローブ内でのガス化反応の進行の抑止と水蒸気の凝縮を抑制するためである。表2にガス化実験条件を示す。

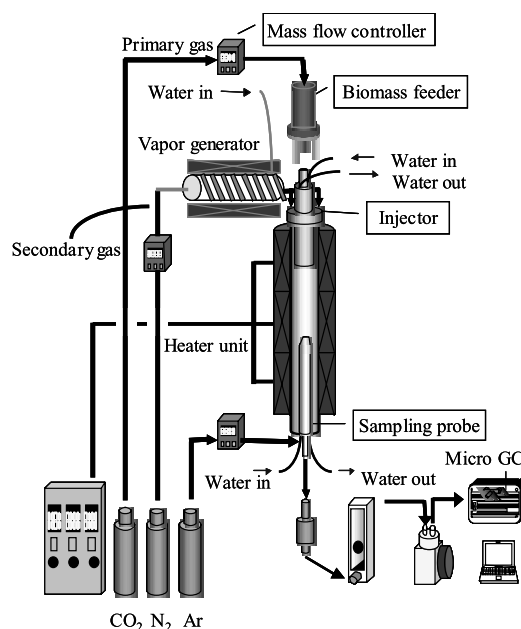


図1 電気加熱式ドロップチューブガス化炉の概略図

表2 ガス化実験条件

Sample	Sugi sawdust		
Temperature [K]	1273, 1373, 1473, 1573		
Atmosphere	N ₂ +CO ₂	N ₂ +H ₂ O	N ₂ +CO ₂ +H ₂ O (CO ₂ :H ₂ O=1:1)
Gasification agent / C in sample [mole ratio]	1.2		
Sample feeding rate [g/min]	1.0		
Primary gas flow rate (N ₂) [ℓ _N /min]	0.441		
Secondary gas flow rate (Gasification agent)	1.002 [ℓ _N /min]	0.806 [g/min]	0.501 [ℓ _N /min] + 0.403 [g/min]
Sampling distance [mm]	1300		
Analyzing species	CO ₂ , CO, H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , N ₂		
Dilution gas	Ar		

2.3. 実験結果および考察

図2に、各温度条件における主生成ガスである合成ガス (CO₂+H₂) の生成量を、1273K～1573Kの異なる温度に対するCO₂ガス化とH₂Oガス化とで比較した結果を示す。図中の縦軸は生成ガス中におけるCOおよびH₂の濃度を、生成ガス中に含有しているN₂濃度で規格化した値を示している。このように整理した理由は、搬送用ガスであるN₂の体積はガス化剤の種類によらず一定であるため、このような整理をすればガス化剤種の差異を定量的に評価可能になるからである。本図より、CO₂ガス化では温度上昇に伴い合成ガスの生成量は増加しており、H₂に比べてCOが生成し易いことがわかる。一方、H₂Oガス化の場合においては、合成ガスの生成量は増加しているものの、CO₂ガス化の場合とは組成が異なりCOとH₂がほぼ同量生成している。また、1273KではH₂Oガス化が、それより高温側ではCO₂ガス化の方が合成ガスをより多く生成しており、低温度域ではH₂Oガス化が高温度域ではCO₂ガス化の方がガス化効率が低いことを示している。

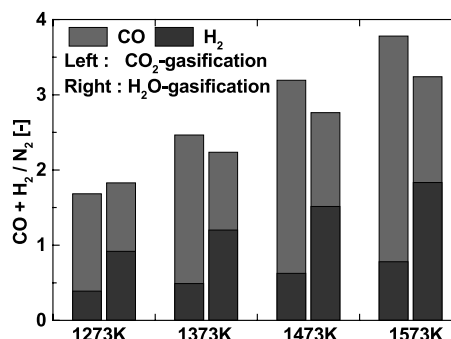


図2 CO₂単独ガス化およびH₂O単独ガス化条件における合成ガスの生成量の温度依存性

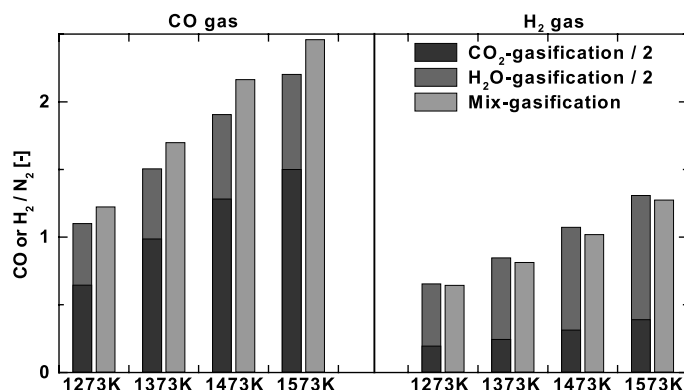


図3 共ガス化条件におけるCOおよびH₂の生成量の各単独ガス化との比較

図3に、1273K～1573Kの異なる温度に対するCO₂-H₂O共ガス化の実験結果をCO₂とH₂Oのそれぞれ単独によるガス化実験結果とを比較して示す。前述したように、ガス化反応の等量比に対するガス化剤総量の比を1.2に固定しているため、共ガス化条件との比較に際してはCO₂とH₂Oの単独ガス化による生成ガス量は個別のガス化剤流量換算で補正してから積算した。すなわち、ここでは単独ガス化の結果を1/2倍して積み上げることによってCO₂とH₂Oの個別の寄与によるCOおよびH₂生成量を評価している。本図より、CO生成量は全温度域において明らかに共ガス化によって高まっていることがわかる。一方、H₂生成量は単独ガス化の積算が上回っており、共ガス化による相乗効果は見られていない。ここで、共ガス化による相乗効果を表す指標を次式のように定義した。

$$\text{Synergy Effect} = \frac{\text{Gas by Co-Gasification}}{(\text{Gas by CO}_2 \text{ Gasification} + \text{by H}_2\text{O Gasification}) / 2} \times 100 \quad (1)$$

(1)式は、共ガス化によるCOおよびH₂の生成量を、CO₂およびH₂Oの各単独ガス化で得られたCOおよびH₂の生成量の積算値の半分で割ったものである。図4に、(1)式に示す相乗効果の温度依存性の結果を示す。本図より、CO生成に関しては、約110%～115%の相乗効果が確認でき、1473Kまで温度上昇に伴い増加したのち1573Kで減少に転じている。一方、H₂生成に関しては、約95%～100%の間を推移しており、相乗効果は確認することができない。ただし、COが増加するとH₂は減少し、COが減少するとH₂が増加しており、共ガス化はCOとH₂の生成に対して対称的な効果を与えているといえる。この相乗効果が存在する原因については、後述する素反応速度論解析によって詳細に検討する。

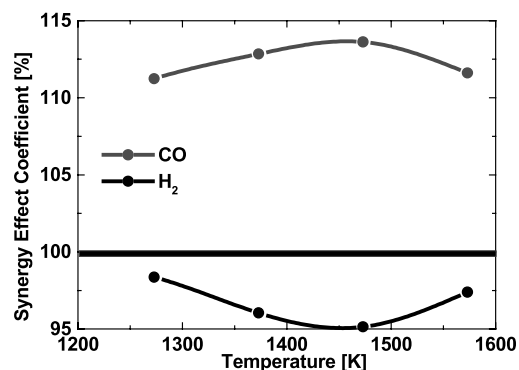


図4 共ガス化による相乗効果

2.4. 素反応速度論解析

2.4.1. 解析条件

上述の実験で得られたCO₂-H₂O共ガス化における相乗効果を理論的に検証するために素反応速度論解析を行った。採用した気相化学反応機構はGRI-mech3.0⁹⁾である。考慮した化学種は36種であり、180式の正・逆両方向の素反応を考慮している。なお、当該実験条件ではO₂を供給していないため、GRI-mechの素反応からO₂分子およびN原子を含む素反応を除いて使用している。また、固定炭素分のガス化に関しては表3に示す3つの固気反応を考慮している。なお、この素反応の各反応速度パラメータに関しては文献⁹⁾より引用し、表3に示すアレニウス式を用いて計算した。解析条件は、圧力一定（大気圧）、温度一定条件下で、実験での炉内粒子滞留時間を考慮して反応時間を3秒とし、汎用速度解析ソフトウェアであるDARSを用いて計算した。燃料中に含有している揮発分に関しては、熱分解組成をもとに主生成ガスであるCOおよびH₂に加え、CH₄、C₂H₂およびC₂H₄という3つの炭化水素とし、これに固定炭素分を加えてCおよびHの含有量が試料性状と合致するようにモル分率を定めた。これら揮発分および固定炭

素分に含まれるCに対するガス化剤の量論は、CO₂単独ガス化、H₂O単独ガス化およびCO₂-H₂O共ガス化のいずれにおいても等量とした。

表3 固気反応式とその素反応速度パラメータ

	Reactions	A	n	E
1	C+CO ₂ ⇒ C(O)+CO	8.211E+12	0.000	57195.59
2	C+H ₂ O ⇒ C(O)+2H	6.778E+08	0.000	38130.39
3	C(O) ⇒ CO	1.500E-03	0.000	-20110.00

$$\text{アレニウス式 } k = AT^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

A：頻度因子 [cm³/(mol·s)], n：温度補正項 [-], E：活性化エネルギー [cal/mol]

2.4.2. 解析結果

図5に、合成ガス生成量の温度依存性を、CO₂ガス化とH₂Oガス化で比較した結果を示す。本図より、合成ガスの生成量は、ガス化剤の違いに関わらず、ガス化温度の上昇とともに増加していることがわかる。1400K以下では生成量にあまり変化がみられないものの、1400Kから1700Kの間で増加しており、この温度域でより活発にガス化反応が進行していると判断できる。また、低温側ではH₂Oガス化とCO₂ガス化の合成ガス生成量に大きな差はない。しかし、高温条件になるほどCO₂ガス化による生成量の方がより増加傾向を示しており、CO₂ガス化とH₂Oガス化による生成量の差が大きくなっている。このような傾向は実験結果と同様であり、低温側ではH₂Oが、高温側ではCO₂がより高効率に合成ガスを生成していることが素反応速度論的にも説明できることを示唆している。

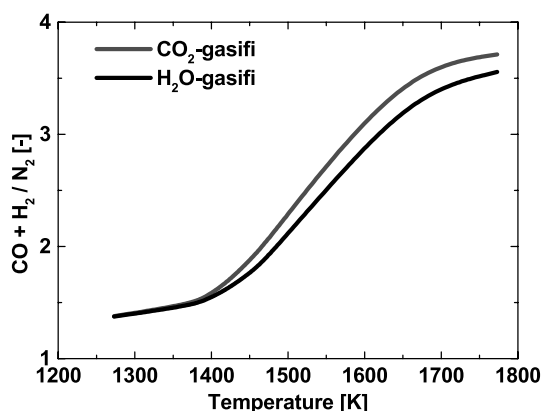


図5 CO₂単独ガス化およびH₂O単独ガス化条件における合成ガスの生成量の解析結果

図6に、相乗効果の温度依存性について実験結果と比較した結果を示す。本図より、CO生成に関しては最大約5%の相乗効果が確認できる。その変化は、温度上昇に伴い増加した後、1450K付近から減少に転じている。さらに1600K以上の温度ではその効果が収束していることがわかる。一方、H₂に関しては、約92%~98%の間を推移しており相乗効果は確

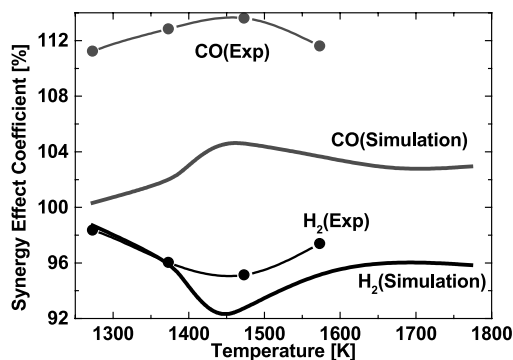


図6 共ガス化条件における相乗効果の実験結果と解析結果との比較

認できないが、1450K付近でマイナスのピークをとっており、それはCOのピーク温度とほぼ一致している。また、計算結果と実験結果は、絶対値の差異はあるものの、ほぼ同様な傾向を示していることがわかる。

2.4.3. ガス化反応機構

共ガス化による相乗効果の理由を、経路解析を用いて反応経路の観点から考察する。図7に、相乗効果が最大となった温度である1453KにおけるCO₂ガス化、H₂Oガス化および共ガス化におけるそれぞれの炭素に関する反応経路図を示す。これらの図は、全反応量の2%に満たない反応経路は省略して示している。なお、図中に表記しているそれぞれの数値は、反応速度を計算時間にわたって積分した値[mol/cm³]で各化学種の反応量を意味しており、これらの値と矢印の線の太さがそれぞれ対応している。本図のCO₂ガス化では、CO₂からCOが生成する反応と炭化水素の分解反応の反応性が高いことがわかる。さらに、CO生成に関しては、そのほとんどがガス化剤であるCO₂から生成していることが確認できる。一方、H₂Oガス化においては、CO₂ガス化と同様に炭化水素の分解反応の反応性は高いものの、初期条件として存在するCOからCO₂が生成されている。これは、CO₂が反応場に存在しないために、素反応式に含まれるCO₂からCOを生成する反応の逆反応が進んでいるものと考えられる。また、共ガス化では、基本的な反応経路はCO₂およびH₂O単独ガス化の場合と変わってはいないことがわかる。しかし、COが生成する反応経路の寄与の合計が単独ガス化よりも大きくなっており、これが相乗効果の理由になっている。

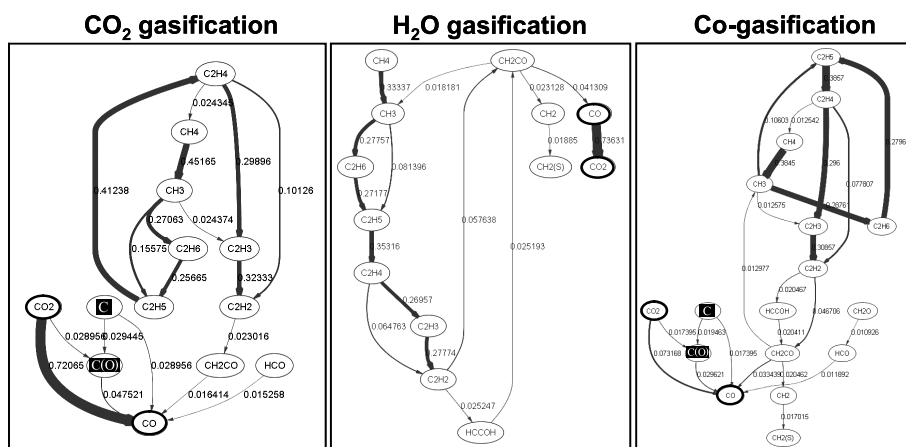


図7 CO₂単独ガス化、H₂O単独ガス化および共ガス化条件の反応経路比較

3. ガス化過程における微量成分の生成特性

建築系廃棄物に含有している微量成分の中には、極微量ではあるものの生態系へ悪影響を与える物質がある。このような微量成分の一部は、ガス化過程において蒸発してしまい、後流の冷却過程において均一核凝縮や不均一核凝縮により、1 μ m以下のようなサブミクロン粒子に濃縮されることが知られている。とくにガス化雰囲気は還元雰囲気であるので、多くの微量成分が蒸発し易い反応雰囲気になり、一般の燃焼雰囲気に比して微量成分の濃縮傾向は高くなる可能性がある。

本研究では、実際の建築系廃棄物の入手が困難であり、入手が可能であっても試料の性状が不均一であるので、ある程度微量成分を均一に含有している石炭を参照試料として、石炭中のセレンおよび

砒素に着目し、それらの微量成分、とくにセレンについては固体側への濃縮挙動を実験的に解明した。また、両元素について、ガス化反応雰囲気でそれらがどのような相で存在するか、ならびに、どのような化合物形態で存在するかを、熱力学平衡論を用いて解析も行った。実験は、図1と同様の電気加熱式ドロップチューブガス化炉を用いてガス化実験を行い、基礎ガス化特性およびガス化過程粒子をLow Pressure Impactor (LPI) で分級採取した。微粒子の粒径分布の測定と微量成分の分析を行うとともに、雰囲気温度の影響および燃焼雰囲気との比較を行った。また、採取した粒子中の微量金属を分析するとともに、熱力学平衡計算を用いて生成過程における化学形態も解析した。

3.1. 実験方法

3.1.1. 実験装置およびガス分析方法

本実験で使用した装置は図1と同様である。生成したガス化ガスの分析には、円筒濾紙により生成ガスと粒子に分離した後に、熱伝導率検出器(TCD)付き Micro-GC(Agilent社製3000A)を用いて約4分間隔で分析を行った。

3.1.2. 分級採取方法

ガス化過程粒子を粒径別に分級採取する際には、プローブ後段において円筒濾紙の代わりに低圧型カスケードインパクトター (LPI: 東京ダイレック社製LP-20) を用いた。図8および9にそれぞれ分級特性を含めたLPIの概略図およびインパクトタの分級原理を示す。LPIによる分級原理は、ジェットノズルから捕集板に向かって含塵ガスを噴出させたときの粒子の慣性力を利用して気流から粒子を分離し、捕集板上に衝突させるものである。口径の異なるジェットノズルと捕集板を多段で組み合わせることによって、全13段から成る $0.06\mu\text{m}$ ～ $11\mu\text{m}$ の粒径範囲の粒子を分級捕集することができる。なお、実験に際しては粗大粒子のLPI内への進入を防止するため、分離粒径 $12.5\mu\text{m}$ のプレインパクトターを取り付けている。また、粒子を捕集するために使用する捕集材は、No.0～No.L4の12段に関してはポリエチレンフィルタ、No. BFは石英製平面フィルタ (東京ダイレック社製、2500-QAST、保留粒子径 $0.3\mu\text{m}$ -99.9%) を使用している。実験では、捕集板上に設置した各フィルタの実験前後の質量差から捕集粒子の質量基準の粒径分布を求めた。なお、粒径分布の測定方法および評価方法はJIS K0302 (排ガス中のダスト粒径分布の測定方法) に従った。

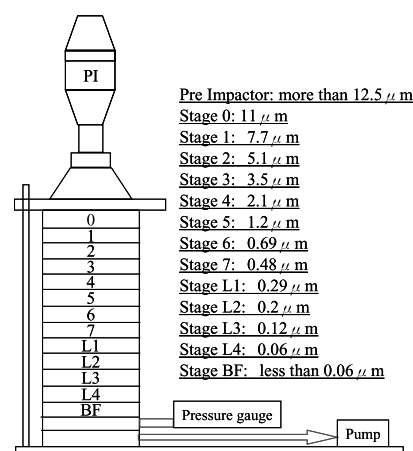


図8 Low Pressure Impactor(LPI)の構造と分級粒径

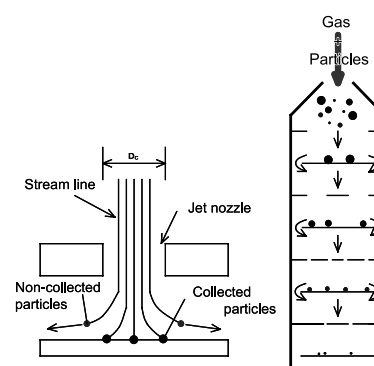


図9 LPIの分級原理

3.1.3. 使用した燃料の性状

本実験では、建築系廃棄物の入手が困難であったため、また、前項の実験で使用した杉の大鋸屑にはほとんど微量成分が含まれていないため、微量成分をある程度均一に含有している石炭（瀝青炭）を参照試料として使用した。使用した参照試料の工業分析および元素分析結果を表4に示す。本表より、実験で用いた石炭の微量成分としては、Pb、Cr、SeとAsを含有している。なお、Cdは0.1ppm以下と極微量である。

表4 使用した参照試料（石炭）の工業および元素分析値

Coal ID		E
Proximate analysis [wt% dry]	Moisture	1.7
	VM	34.8
	FC	55.3
	Ash	9.9
Fuel ratio [-]		1.6
Ultimate analysis [wt% d.a.f]	C	78.91
	H	4.85
	N	1.88
	S	0.43
	O (balance)	13.93
Ash compositions [wt% in ash]	SiO ₂	40.46
	Al ₂ O ₃	32.48
	Fe ₂ O ₃	5.15
	CaO	7.30
	MgO	2.28
	Na ₂ O	0.68
	K ₂ O	0.46
	SO ₃	4.62
	P ₂ O ₅	0.60
	TiO ₂	1.55
	V ₂ O ₅	0.06
	MnO	0.06
Trace elements [mg/kg in coal dry]	Pb	12.82
	Cd	<0.1
	Cr	24.38
	As	0.59
	Se	2.695
	Cl	136

3.1.4. 実験条件

表5に、ガス化実験および燃焼実験条件を纏めて示す。ガス化実験において、ガス化剤であるCO₂は石炭中C分のモル比で1.2となるように試料供給量ならびにガス化剤流量を設定した。

表5 ガス化および燃焼実験条件

Coal ID	E	
Pressure [atm]	1	
Atmosphere	Gasification	Combustion
Conditions	CO ₂ /C(coal)=1.2(mol ratio)	Air ratio=1.2
Sample feed rate [g/min]	0.75	0.5
Primary gas [LN/min]	0.58 (N ₂)	1.44 (Air)
Secondary gas [LN/min]	1.33 (CO ₂)	3.28 (Air)
Temperature [K]	1473,1573,1673	1473
Dilution gas	Ar	
Dilution rate (Sample gas : Ar)	1 : 3	
Distance [mm]	1500	

試料搬送用N₂ガス流量は反応管内でガス化剤と等流速となるように流量を設定した。設定炉壁温度は1473K、1573Kおよび1673Kの3条件とし、試料採取距離はインジェクタ下部より1500mmで固定とした。燃焼実験においては、空気比が1.2となるように石炭供給量および燃焼用空気供給量を設定し、ガス化実験との比較温度は1473Kを選択した。

3.2. 実験結果および考察

3.2.1. ガス化特性

ガス化実験で得られた生成ガス濃度の温度依存性を図10に示す。本図より、温度の上昇とともにCO₂が減少しCOが増加していることから、ガス化反応が進行していることが確認できる。なお、低級炭化水素(CH₄、C₂H₆、C₂H₄およびC₂H₂)についても同時分析を行ったが、その存在は確認できなかった。つぎに、円筒濾紙で分離捕集したガス化過程粒子に含まれる未燃炭素の分析結果から、アッシュトレイサー法によりガス化炉内での炭素転換率を求めた。アッシュトレイサー法は、反応前と反応後における灰分含有量が変わらないと仮定し、可燃分含有率および灰分含有率の分析結果から反応率を求める方法である。可燃分および灰分の測定は、JIS M8812(石炭類およびコークス類の工業分析)に従い、熱天秤により測定した。得られた結果を図11に示す。本図より、温度が高いほど反応の進行が速いことが分かる。なお、燃焼実験で分離採取した粒子の炭素転換率は約90%になっている。

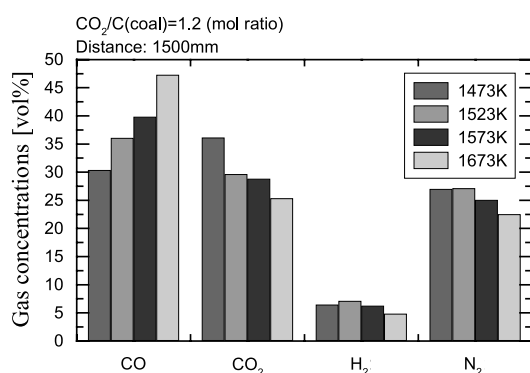


図10 ガス化ガス組成の温度依存性

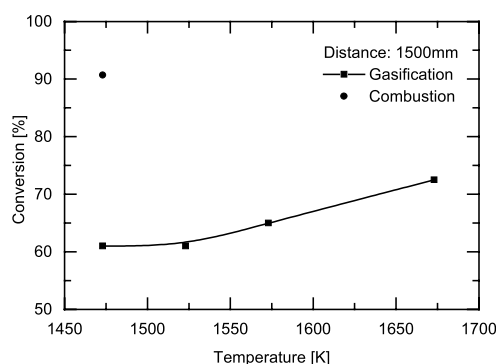


図11 固体残渣中の炭素含有率から得られる反応効率

3.2.2. 微粒子生成挙動

ガス化雰囲気および燃焼雰囲気条件において、LPIで粒径別に分級採取したガス化過程粒子の質量割合頻度分布を図12に比較して示す。なお、図中の横軸はガス化過程粒子の空気力学的直径である。本図より、ガス化条件においては、10μm以上の粗粒子と0.5μm付近のサブミクロン粒子の捕集量が増加している。粗粒子については、先に述べたように1473Kにおける炭素転換率が約6割であることから未燃分を多く含んだ粒子と考えること

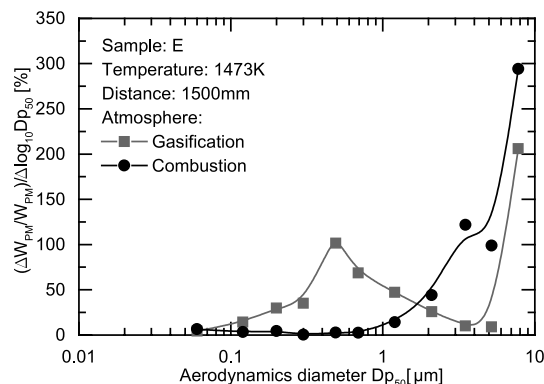


図12 反応過程粒子の質量割合頻度分布のガス化と燃焼の比較

ができる。一方、サブミクロン粒子は、ガス化雰囲気であることからすす粒子であると推測できる。一方、燃焼条件においては、サブミクロン粒子はほとんど捕集されておらず、粗粒子の捕集が大半になっている。ガス化雰囲気と燃焼雰囲気との差異を考察するために、ガス化および燃焼条件において捕集したサブミクロン粒子の画像を図13に示す。図中、上段がガス化条件、下段が燃焼条件である。ガス化条件のサブミクロン粒子に着目すると、黒色のすす状の物質が観察できる。一方、燃焼条件では灰色の無機成分を含んでいるような粒子が確認できる。よって、ガス化条件においては炭素析出によるすす粒子の生成反応が起きていると考察できる。

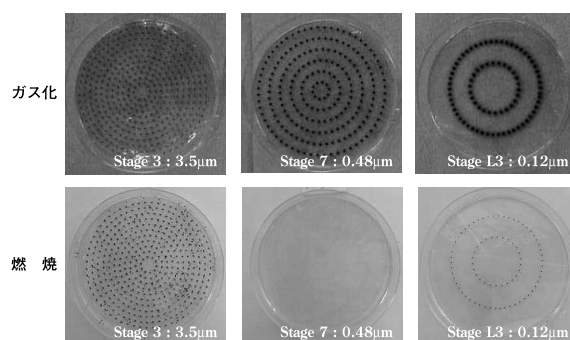


図13 反応過程粒子のSEM写真（ガス化と燃焼の比較）

図14に、炉内温度を変化させたときのガス化過程粒子の質量割合頻度分布を示す。本図より、各温度とも10 μm 以上の粗粒子と0.5 μm 付近のサブミクロン粒子にピークを有するバイモーダルな粒径分布を呈している。また、1673Kと高温になるに従って微粒子の頻度が低下していることが確認できる。これは、炉壁温度を高温化させたことによりすす粒子の生成が抑制されたためである。

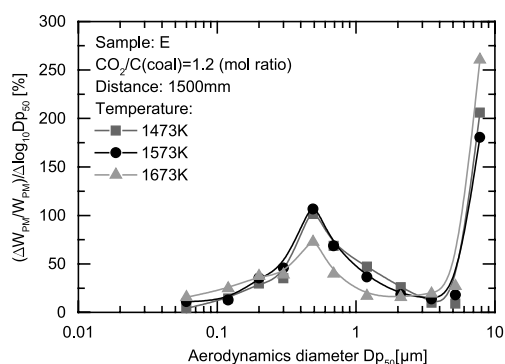


図14 ガス化過程粒子の質量割合頻度分布に及ぼす炉壁温度の影響

3.2.3. セレンの微粒子への濃縮挙動

冷原子吸光法を用いてLPIで捕集された反応過程粒子中のSe含有量の分析を行った。図15に、粒子中に含有しているSe濃度の質量割合頻度分布をガス化条件と燃焼条件とで比較して示す。本図より、ガス化条件では微粒子生成と同様に0.5 μm の微粒子にピークを有している。それに対して燃焼条件では粗粒子中のSe質量割合は小さく、サブミクロン以下の微粒子に集中している。このようにサブミクロン粒子にSe化合物が濃縮した機構は、反応炉内で気相に存在しているSe化合物蒸気がサンプリング時の急冷過程において周囲に存在しているすす粒子の表面に凝縮して濃縮したものと考えることができる。一方、燃焼条件では、上

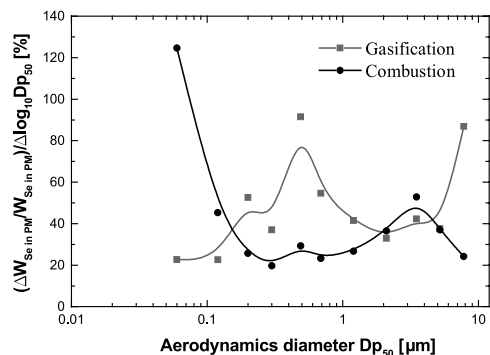


図15 Seの質量割合頻度分布のガス化と燃焼の比較

述べたように、微粒子の生成は微量であり、Se化合物が凝縮できる微粒子が少ない状況にある。よって、気相に存在しているSe化合物は急冷過程で均一核生成した結果、このような微粒子中に高濃度で濃縮したものと考察できる。

図16は、ガス化条件の場合のSeの質量割合頻度分布の温度依存性の結果である。本図より、1473Kおよび1573Kでは同様に0.5 μm の微粒子にピークを有しており、微粒子中にSeが濃縮していることがわかる。しかし、1673Kではピークがより小さい粒子側に移動しており、全体的にサブミクロン以下の粒子中に集中して濃縮していることがわかる。このことから高温になったことでの生成が抑制され均一核生成による高Se濃度の微粒子が増加したものと考察する。

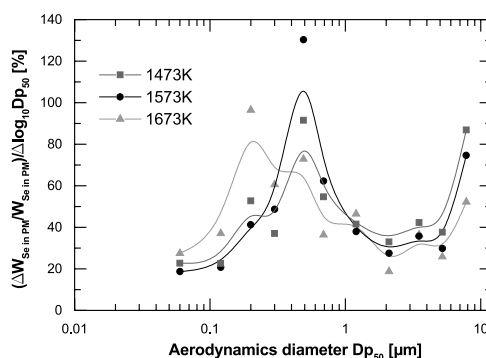


図16 ガス化条件におけるSeの質量割合頻度分布の温度依存性

3.3. 熱力学平衡計算によるセレンおよび砒素化合物形態の推定

熱力学平衡計算は、FactSage version 5.5を利用して解析を行った。FactSageの特徴は、様々な物質の熱力学データベースを基に、ギブスの自由エネルギー変化量の最小化計算を基本にして、化学反応、Predominant (主安定領域図)、相平衡計算等を行うことができる計算ソフトである。また、固相、液相、気相に加え溶融相（スラグ相）も計算可能である。

3.3.1. 計算条件

計算に使用した元素組成は、ガス化および燃焼実験で使用した試料と同様になるようにした。本計算では、試料を1kgとして初期値を算出している。なお、金属成分は全て酸化物として入力した。設定圧力は大気圧とし、計算温度範囲は700~2000Kとした。なお、計算結果の図中における(g)は気相を示している。

3.3.2. 計算結果および考察

1) Seの化合物形態

図17に、ガス化実験条件におけるSeの化合物形態の計算結果を示す。本図より、Se化合物は700~2000Kの全ての温度域で気相として存在していることがわかる。また、化合物形態は全ての温度域において H_2Se (g)になっている。なお、本実験温度領域においては60%以上が H_2Se (g)として存在しているといえる。

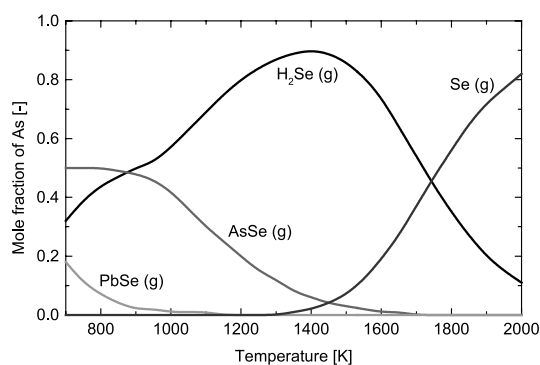


図17 熱力学平衡計算によるガス化条件におけるSeの化合物形態

2) Asの化合物形態

図18に、ガス化実験条件におけるAsの化合物形態の計算結果を示す。本図より、Asの場合も700~2000Kの全域でAs化合物の全てが気相として存在している。化合物形態は温度により

変化しており、700～900Kでは As_4 (g)および AsSe (g)が共存している。900K付近で As_4 (g)が急激に減少し As_2 (g)および AsN (g)になっている。1200～1800Kでは AsN (g)が支配的であり、1800Kを超えると As (g)の占める割合が50%を超えている。なお、実験温度域では As 化合物は100%が気相であり、また、その約70%が AsN (g)であることがわかる。

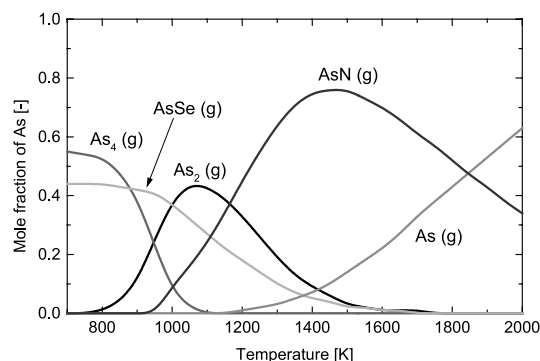


図18 熱力学平衡計算によるガス化条件におけるAsの化合物形態

4. 結言

木質バイオマスの基礎的なガス化特性を把握することを目的として、杉の大鋸屑を参照試料として用い、ガス化特性に及ぼすガス化剤の種類およびガス化温度の影響を実験および素反応速度論解析によって解明した。また、微量成分については、石炭を参照資料としてセレンおよび砒素について固体側への分配挙動を実験および熱力学平衡論により検討した。以下に得られた結果を纏める。

- 1) CO_2 ガス化では主に CO を、 H_2O ガス化では主に H_2 を生成し易く、それらの生成量には温度依存性がある。
- 2) 合成ガス ($\text{CO} + \text{H}_2$) の生成に対しては、低温側 (1273K) では H_2O ガス化が、高温側 (1373K以上) では CO_2 ガス化が有効である。
- 3) CO_2 - H_2O 共ガス化による相乗効果は存在し、 CO 生成に対して相乗効果は1450K付近で最大13%となる。しかし、 H_2 生成に関しては相乗効果を確認できない。
- 4) 燃料中のセレンはガス化場において気相に存在しており、サンプリングの急冷過程で $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子に濃縮される。
- 5) セレンは、比較的低温のガス化条件では、生成したすす粒子の表面に凝縮していると考えることができ、高温条件の場合はそれに加えて均一核凝縮で濃縮する傾向にある。
- 6) 熱力学平衡計算より、セレンおよび砒素ともに、高温のガス化場では気相の化合物として存在する。セレンについては H_2Se が、砒素については AsN が主要な化合物である。

参考文献

- 1) GRI-Mech, http://www.me.berkeley.edu/gri_mech.
- 2) NEDO, 石炭利用基盤技術開発 (シミュレーターの開発) 平成10年度成果報告書, NEDO-C-9837, 89 (1998)