Original Paper

Steam Gasification of Coal-Biomass Briquettes (I)

Tetsuo YAMADA^{*1}, Masatomo AKANO^{*1}, Takanobu HORIKAWA^{*1}, Harumi HASHIMOTO^{*1},
Tsutomu SUZUKI^{*1}, Toshihiko MARUYAMA^{*2}, Qing Yue WANG^{*3}, and Mitsushi KAMIDE^{*4}

(Received August 19, 2003)

石炭バイオブリケットの水蒸気ガス化 (I)

山田哲夫^{*1}, 赤野雅友^{*1}, 堀川貴順^{*1}, 橋本晴美^{*1}, 鈴木 勉^{*1}, 丸山敏彦^{*2}, 王 青躍^{*3}, 上出光志^{*4}

This study was made to obtain basic knowledge of conversion biobriquettes composed of low rank coals containing large amount of ash and sulphur and biomass like agricultural and forest waste into clean gaseous fuels. Three Chinese bituminous coals and three kinds of biomass were heat-treated at 1173K in nitrogen after into biobriquettes. Each biobriquette char obtained was subsequently gasified with steam at 1073-1273K and 0.12-0.68 MPa partial pressures of H₂O to measure the reactivity. For comparison, steam gasification of the corresponding coal char was conducted under the same conditions.

It was found that coal chars had low reactivities, while gasification rate of biobriquette chars with and without Ca(OH)₂ acting as desulphurization agent were greatly enhanced to the same level of that for a subbituminous coal. The enhancement of the rate for biobriquette chars without calcium can be explained by such a situation that the portion of biomass would be preferentially gasified, thereby the contact area between unreacted coal char and steam could be increased, in addition of the catalytic effect of biomass ash. For the composition of gases evolved, it depended on the ratio of coal / biomass in weight, gasification temperature, and the partial pressure of steam, indicated the control of the ratio of H₂ / CO by selecting these operating factors.

Key Words

Biobriquette, Steam gasification, Desulphurization agent, Clean gas, H₂ / CO ratio

1. 緒 言

近年、アジア地域の開発途上国を中心に、輸出型産業の進出、都市部への人口集中、モータリゼーションの普及などに伴って化石エネルギー消費量が急増している。この傾向は、世界人口の約20%を抱える中国においても例外ではなく、豊富な石炭資源と安定した石炭供給体制を背景に、年平均5.2% (1991～1997年) の大幅なエネルギー消費の伸び率に支えられ¹⁾、1991年以降7%以上の驚異的なGDP成長率を維持して

いる²⁾。今後、中国およびアジア地域の開発途上国におけるエネルギー需要は、世界平均の2倍に相当する年率4%程度の伸びが見込まれ¹⁾、運輸・民生部門を中心に石油や天然ガス消費量が増すものの、当該地域における化石エネルギーの生産・供給構造から推察すると、エネルギー変換・産業分野では引き続き石炭が最も現実的で安定性の高いエネルギー源と考えられる。

しかし、石炭は、石油や天然ガスに比べて、輸送・貯蔵・灰

* 1 Department of Applied and Environmental Chemistry, Kitami Institute of Technology
165 Koen-cho, Kitami-shi, Hokkaido 090-8507, Japan

* 2 Northern Advancement Center for Science and Technology
W-12, N-21, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 001-0021, Japan

* 3 Saitama University
255 Shimo-Ohkubo, Saitama-shi, Saitama 338-8570, Japan

* 4 Hokkaido Industrial Research Institute
W-11, N-19, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-0819, Japan

* 1 北見工業大学化学システム工学科
〒090-8507 北見市公園町165

* 2 財団法人北海道科学技術総合振興センター
〒001-0021 札幌市北区北21条西12丁目

* 3 埼玉大学大学院理工学研究科
〒338-8570 さいたま市下大久保255

* 4 北海道立工業試験所
〒060-0819 札幌市北区北19条西11丁目

処理など幾つかのハンディを抱えているに加え、燃焼による単位発熱量当たりのCO₂発生比率が他の化石燃料に比べて高く、さらに技術的に工夫しなければ多くの煤塵、SO_x、NO_x等を発生する。なかでも中国においては、高硫黄石炭を使用しているにもかかわらず³⁾、燃焼により発生するSO₂のほとんどが脱硫処理することなく大気に放出され、酸性雨による健康障害や土壌・湖沼・森林汚染が深刻な問題となり⁴⁾、安価で実効性の高い脱硫法が求められている。

高硫黄石炭の燃焼により引き起こされる大気汚染や酸性雨対策技術として、粉炭に脱硫剤を混合して圧縮成形したブリケット燃料が提案されている。例えば、定方らは³⁾、石炭にCaCO₃またはCa(OH)₂を添加したブリケットの燃焼では石炭単独に比べて60% (CaCO₃) および80% (Ca(OH)₂) のSO₂が減少し、ブリケット燃料導入が当該地域住民の健康改善に大きく寄与することを確認している。他方、丸山ら⁵⁾は、石炭にCa(OH)₂とバイオマスとを共配合したブリケット燃料がSO₂および粉塵排出量を大幅に低減するのみでなく、着火性・火炎保持性にも優れた新複合燃料であることを明らかにしている。しかし、SO₂などの汚染物質除去を末端使用者の責任で実施する方式は、管理体制強化と強制力を伴うことが懸念されるほか、石油や天然ガスなどのニーズの高まるなかで、個体ブリケットの使用がいつまで続くかという問題も指摘されている⁶⁾。

こうした流体エネルギー消費構造の変化に対応するには、これまで専ら個体燃料として用いられていた石炭バイオブリケットの新たな技術開発として、高効率でH₂、COガスへ転換するいわゆるガス化法が有効と考えられる。すなわち、石炭バイオブリケットのガス化は、SO₂やH₂Sを含まないH₂、CO主成分のクリーンガスを生産し、これらのガスからC₁化学製品やDME、GTLなどの液体燃料への転換を可能とする環境調和型石炭高度利用技術の一つである。しかもこのガス化技術では、これまでほとんど利用されることなく放棄同然の低カロリー・高灰分の低品位炭が本研究の対象となり、最終的には国内外における高品位炭の安定供給確保を目指している。今後中国においてブリケット原料に用いられる石炭は、その埋蔵量や生産量から推定すると、瀝青炭や無煙炭などの高炭化度炭が主流となるが、これらは硫黄分や灰分の多い劣質低品位炭である³⁾⁴⁾。通常、高炭化度炭のガス化反応性は褐炭や亜歴青炭に比べて低いが^{7)~9)}、稲ワラ、トウモロコシ、木屑等のバイオマスとを配合することによってガス化反応性は大きく改善される。ここに石炭バイオブリケット化の優位性がある。他方、再生産可能なバイオマスを石炭と共利用することは、農林山系資源の有効利用および石炭の消費量節減につながり、CO₂排出削減が図られるとともに、循環型社会の構築に寄与する。

石炭にバイオマスとともに共配合したCa系脱硫剤は、ガス化速度を増大するほか、SO₂、H₂S生成を抑制する。硫黄分の含まないクリーンガスは、都市ガス、化学工業原料として利用される。もし、発生ガス中に低濃度のSO₂やH₂Sなどが含まれているとしても、それは硫酸製造のほか、既存のアンモニア工場との併設による肥料（硫安）への転換、石灰混合に

よる石膏として固定するなど、化学・農業・建築分野での利用が可能となろう。

本研究では、高硫黄石炭に廃棄バイオマスと脱硫剤を共配合した石炭バイオブリケットの水蒸気ガス化によるクリーンガス転換の基礎資料を得ることを目的としている。ここでは、石炭バイオブリケットのガス化反応に関して、石炭やバイオマスの種類、バイオマス／石炭の配合比、硫黄固定剤がガス化速度および生成ガス組成に与える効果について検討した。

なお、石炭バイオブリケットのガス化は、揮発分放出等の熱分解および生成したチャーの2段階で起こり、後者の反応が律速となる。したがって、石炭バイオブリケットの合理的なガス化プロセスを構築するには、チャーの反応速度およびその過程におけるガス化支配因子を明らかにすることが重要であり、そのため試料として予め炭化処理したブリケットチャーを用いた。なお、ブリケットチャーの使用は石炭やバイオマスの熱分解で発生するタールトラブルを避けられる利点もある。

2. 実験

2.1 石炭およびバイオマス

実験には、南桐炭、大同炭、鶴壁炭、太平洋炭などの石炭および稲ワラ、カラマツ木部とその樹皮部のバイオマスを使用した。南桐炭、大同炭、鶴壁炭は中国で産出される石炭、太平洋炭はガス化反応性の高い代表炭として選んだ。バイオマスのなかで、稲ワラは中国において最も多い穀物類副産物であり¹⁰⁾、カラマツは間伐材の枠製材時に発生するオガ屑（木部）と製材前に剥離した樹皮部を林業廃棄物の代表例として選択した。実験に用いた石炭とバイオマスの元素分析値(%), それら試料1g中に含まれる灰分組成 (mg/g), 石炭中の形態別硫黄 (%) などをTable 1に示す。南桐炭は、他の石炭に比べて灰分や硫黄分の多い劣質炭である。他方、バイオマスの中で稲ワラの灰分は16.5%と高く、その約80%がSiO₂であり、他にK₂OやCaOも多く含まれている。なお、硫黄固定剤としてのCa(OH)₂は、市販の試薬（和光純薬(株)一級）を用い、石炭中の硫黄含有量に対して2倍モル配合した。

2.2 石炭バイオブリケットの調製

石炭バイオブリケットは、特に断らない限り、石炭に対して、25wt%のバイオマスと石炭中の硫黄分の2倍モルに相当するCa(OH)₂を混合した。石炭の硫黄含有率に対応してCa(OH)₂配合量が大きく違うため、バイオブリケット中の石炭、バイオマス、Ca(OH)₂の質量分率も異なる。その一例をTable 2に示す。これらの混合物はボールミル (KENIS:NT-2S) で24h粉碎・混合した。Fig. 1は、島津SALT-2100による南桐炭ブリケット粉碎試料の粒子径分布の測定結果である。粉碎ブリケットは、最大頻度を表すモード径: 74 μm, 積算粒子径分布が50%に相当するメディアン径: 29 μmとなり、広い粒径分布を示している。こうした分布は、石炭とバイオマスの粉碎性が異なるためである。実際、石炭およびカラマツ樹皮単独を同一条件で粉碎処理すると、カラマツ樹皮の粒子径は石

Table 1 Analysis of samples

Sample		Ultimate analysis (%) ¹⁾						Chemical composition of ash (mg/g)										Sulphur in coal(%)		
		C	H	N	S	Odif.	Ash ²⁾	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	Total	Sulfite	Pyritic	Organic	
Coal	Taiheiyo	78.7	6.2	1.2	0.1	13.8	12.6	1.1	0.9	1.7	9.6	6.5	40.9	58.3	2.0	121.0	0.01	0.1	0.2	
	Nan Tong	82.2	4.7	1.3	4.5	4.3	29.1	0.6	1.5	0.9	16.0	32.0	96.0	125.1	11.1	283.2	0.01	1.5	3.0	
	Tatung	82.7	4.7	1.1	0.7	10.9	10.0	0.5	1.1	0.9	2.7	16.0	20.4	52.9	2.6	97.1	0.02	0.5	0.2	
	Hebi-Semi-Ant.	90.6	4.2	1.3	0.4	3.4	16.8	1.0	1.9	0.8	12.4	6.6	54.7	83.5	2.6	163.5	0.03	0.1	0.3	
Biomass	Straw	46.8	5.1	1.2	0.2	46.8	16.5	1.2	9.8	1.2	3.5	1.6	2.7	133.0	3.4	156.4				
	Larch bark	49.1	6.0	0.5	0.0	46.6	1.5	1.6	1.9	1.1	3.5	0.2	1.7	4.8	0.4	15.2				
	Larch wood	48.2	6.2	1.3	0.0	44.3	0.6	0.8	0.3	0.6	2.2	0.1	0.4	0.6	0.5	5.5				

1) dry ash free, 2) dry

Table 2 Composition of coal-biomass-Ca(OH)₂ briquette

	Sulphur in coal (dry,%)	Coal (wt%)	Larch bark (wt%)	Ca(OH) ₂ (wt%)
Nan Tong	3.05	71.9	18.0	10.1
Tatung	0.64	78.1	19.5	2.3
Hebi-Semi-Ant	0.34	79.0	19.8	1.2

Fig. 1 Particle size distribution of Nan Tong biobriquette by grinding using ball mill for 24 hours

炭に比べて小さくなることから確かめられた。

次いで、微粉末ブリケットは、直径：25mm、高さ：65mmの錠剤成型器に充填し、プレス（小平製作所 KM-20）により20MPa、1 h 保持してペレット化した。このペレットを再粉碎した0.25～0.50mm 画分のブリケットは、その20gを石英管（OD；50mm φ×h；600mm）内の中央部に設けた濾過板上に投入し、N₂を100ml/minの流量で1時間流して装置内の空気を置換した後、環状電気炉により10K/minの昇温速

度で1173Kまで加熱し、その温度で10min 保持する方法により炭化処理した。得られた炭化物（チャー）は以下のガス化実験に用いた。なお、石炭とバイオマス単独試料についてもボールミルによる粉碎・ペレット化を行ったが、南桐炭を除く他の石炭やバイオマスは炭化後に固化することがなかった。したがって、これらの試料については微粉碎せず0.25～0.50mm 画分のチャーを用いた。

2.3 ガス化

Fig. 2に半回分式のH₂Oガス化反応装置を示す。本装置は、キャリアガス流量調節部、水蒸気発生部、ガス化反応部、生成ガス検出部から構成されている。反応管（OD；46mm φ×590mmh）は、透明石英ガラス製であり、中央に石英濾過板を設け、試料を濾過板上に保持できるように製作した。

ガス化反応は、チャーと水蒸気との良好な接触を維持し、均一な試料温度にするため、流動床方式を採用した。実験は、炭素分として42gのチャーを石英反応管に仕込み、装置内空気をArで置換し、10K/minの昇温速度で室温から所定のガス化温度まで加熱後、直ちに水蒸気を供給して所定時間ガス化反応を行った。質量基準によるチャーのガス化転化率は、

Fig. 2 Flowsheet of a fluidized bed reactor for steam gasification of chars

TCD-GC (日立 263, Column: Activated Carbon, ID 3 mm ϕ $\times$ 2 mL) による発生ガス中の H_2 , CO , CH_4 , CO_2 組成から算出した。

2.4 チャーの特性

石炭チャー, ブリケットチャーについて細孔構造, 表面状態観察, 炭素構造などの特性分析を行い, ガス化反応性との関連を検討した。チャーの細孔特性は THERMO QUEST 社, Sorptmatic 1990 を用い, 77K における N_2 吸着等温線から相対圧 0.05 ~ 0.15 における窒素吸着量から BET 式を適用して表面積を算出した。SEM によるチャーの表面状態は日本電子 JSM-5800 を用いて観察した。他方, チャーの炭素構造は, 理学 RINT1200 を用い, XRD 回折スペクトルの (002) バンドについて, 炭素面間隔 (d_{002}) および c 軸方向の平均結晶子径 (L_c) から評価した。

3. 結果と考察

3.1 石炭バイオブリケットの水蒸気ガス化反応性

3.1.1 南桐炭バイオブリケットのガス化反応

Fig. 3 は, 南桐炭, カラマツ樹皮, 南桐炭にカラマツ樹皮または $Ca(OH)_2$ およびカラマツ樹皮と $Ca(OH)_2$ を共配合した各チャーの 1173K における H_2O ガス化プロファイルである。ガス化反応性の評価指標の一つとして, 反応完了時間がある。厳密に 100% の反応時間を確定するのは難しく, ここでは 99% 転化率に達する時間 (t_f) を用いた。南桐炭チャーのガス化反応性 (A) は小さく, t_f は約 550min を要した。これに対して, カラマツ樹皮チャー (B) の t_f はわずか 70min であった。一方, 南桐炭に質量基準で 18.0wt% のカラマツ樹皮を配合したチャーの t_f は (E, $Ca(OH)_2$ 無配合) およそ 300min, 南桐炭に $Ca/S = 2$ に相当する 10.1wt% の $Ca(OH)_2$ を混合した場合 (D) には t_f が 200min となった。注目すべきことは, 南桐炭にカラマツ樹皮 (18.0wt%) と $Ca(OH)_2$ (10.1wt%) を共配合したブ

Fig. 3 Steam gasification reactivities of various chars at 1173K

リケットチャー (C) の t_f は 80min を与え, カラマツ樹皮チャー (B) と同程度の高いガス化反応性を示すことである。

通常, 褐炭や亜瀝青炭などの低炭化度炭では, 含酸素官能基にイオン結合しているアルカリ金属, アルカリ土類金属化合物が H_2O や CO_2 ガス化反応において高い触媒効果を発揮する^{7)~9)}。カラマツ樹皮チャーの高いガス化反応性も高分散の K や Ca 化合物などの触媒作用に起因すると考えられる。これに対して, 南桐炭のような高炭化度炭については, その炭素構造と含酸素官能基量から推測して, 低炭化度炭と同じ触媒効果は期待できない。実際, 南桐炭には灰分および Ca, Fe 成分が多く含まれているにも拘わらず, ガス化反応性は低く, しかも HCl, HF による脱灰後も未処理炭と同程度のガス化反応性を示した。しかし, 南桐炭にカラマツ樹皮や $Ca(OH)_2$ あるいはカラマツ樹皮と $Ca(OH)_2$ とを配合したブリケットのガス化反応性は, それぞれ Fig. 3 の E, D, C に見られるように, 南桐炭単独に比べて大きく増大した。石炭バイオブリケットの高いガス化反応性は, バイオマスが優先的に反応して空隙の多いガス化残渣となり, 粒子内部の未反応サイトからもガス化が進行するほか, バイオマス灰成分の K, Ca 化合物および硫黄固定剤として配合した $Ca(OH)_2$ の触媒作用などの複合効果も加わっていると推測される。

3.1.2 ガス化反応に対する炭種の影響

Fig. 4 には, 3 種類の中国炭チャーおよびそれらの石炭に質量基準で 25wt% のカラマツ樹皮と $Ca/S = 2$ 倍モルの $Ca(OH)_2$ を共配合して調製したブリケットチャーのガス化反応性を示した。まず, 石炭単独のガス化反応性について述べる。大同炭および鶴壁炭チャーのガス化は, それぞれ 350min, 400min の t_f を要し, 南桐炭チャーの 550min に比べ短時間で終了した。こうしたガス化反応性の差異は, チャーの炭素構造や細孔構造などの検討から裏付けられた。Table 3 は各チャーの平均結晶子, 炭素面間隔, 比表面積の値である。XRD から求めた c 軸方向の平均結晶子径 (L_c) は南桐炭で僅かに大きい, 炭

Fig. 4 Gasification reactivities of various coal chars and its briquette chars

Table 3 Crystallite size(Lc), interlayer spacing(d_{002}) and surface area(m^2/g) of chars at 1173K

	Crystallite size Lc(nm)	Interlayer spacing d_{002} (nm)	Surface area (m^2/g)
Nan Tong	1.02	0.68	8.3
TatungHebi	0.73	0.71	28
Semi-Ant	0.81	0.68	37

素面間隔 (d_{002}) については各チャーともほぼ同じであった。一方、南桐炭チャーの比表面積は $8.3m^2/g$ を与え、鶴壁炭チャーの $37m^2/g$ や大同炭の $28m^2/g$ に比べ小さな値であった。これらの結果から、石炭チャーのガス化反応性は、主として比表面積が関与していると判断できる。なお、南桐炭の比表面積が小さいのは、チャー調製過程において軟化・溶融履歴を経由しているためであろう。

一方、これらの石炭に同一量のバイオマスと $Ca(OH)_2$ を配合した3炭種バイオブリケットの t_r は 70～100min の範囲に納まっている。Fig. 4には、亜瀝青炭の中で比較的高いガス化活性を有する太平洋炭のガス化も併記した。太平洋炭単独チャーの水蒸気ガス化の t_r は 100min であった。石炭のブリケット化は、幾つかの試料調製工程と設備を必要とするが、劣質低品位の高炭化度炭に対して飛躍的にガス化反応性を改善する一つの方法である。

このような石炭バイオブリケットチャーの高いガス化反応性は、(1) $Ca(OH)_2$ が硫黄固定作用のみでなく、ガス化促進効果を有すること、(2) 南桐炭についてはブリケット化により粘結性が低下すること、などの因子が関与していると考えられた。すなわち、(1) については、Fig. 3のAとDとの比較より $Ca(OH)_2$ の触媒効果が明らかである。また、大同や鶴壁炭に対しては、Table 2の $Ca/S=2$ に相当する少量の $Ca(OH)_2$ を配合したブリケットチャーの t_r はそれぞれ 200min, 300min となり、Fig. 4の 70～100min に比べ低ガス化反応性を示すことから推定される。

他方、南桐炭の粘結性がバイオマスや $Ca(OH)_2$ の混合により改善されることは、以下に述べる 2つの結果から確かめられている。第一は、JIS M 8801 (石炭類 - 試験方法) るつば膨張試験による標準輪郭との比較や加重試験から求めた CSN は、南桐炭単独の 5 に対して、質量で 10wt% のバイオマスと $Ca/S=2$ モルの $Ca(OH)_2$ を混合したブリケットでは 1 まで低下し (Fig. 5)、さらにバイオマスを 18.0wt% に増大すると粉末状チャーとなり、CSN は 0 となった。第二は、SEM 観察による

Fig. 5 Crucible swelling test of Nan Tong coal(a) and Nan Tong briquette(b) at 1,093K.

Fig. 6 SEM photographs of Nan Tong char(a) and Nan Tong briquette char(b) at 1173K

南桐炭とブリケットチャーとの表面形態が明らかに異なることである。Fig. 6 に SEM 写真を示す。Fig. 6 (a) に見られるように、南桐炭チャーは、滑らかな炭素表面と揮発分の放出による孔が観察され、軟化・溶融の履歴を経由していると判断された。これに対して南桐炭ブリケットチャーでは (Fig. 6 (b))、主として表面の凹凸とクラックからなり、軟化・溶融の形跡は認められなかった。

ブリケットチャーの粘結性は、カラマツ樹皮と $Ca(OH)_2$ との共配合系のみでなく、カラマツ樹皮や $Ca(OH)_2$ を個々に配合した場合にも低下した。空気酸化により石炭の粘結性を低下する方法は、ガス化や活性炭転換などの前処理方法として有効であるが¹¹⁾¹²⁾、バイオマス熱分解時に生成する CO_2 やフェノールなどの酸性成分も粘結性低下効果を発揮していると判断される。また、いくつかの無機化合物も粘結性を低下する。例えば、 CaO , $NaOH$, K_2CO_3 の効果が知られ¹³⁾、 $Ca(OH)_2$ 配合も粘結性改善に寄与していると推測される。

このようなバイオブリケットチャーの粘結性低下は、使用炭種の制約を受けず、前処理過程を省略した連続運転の可能性を示唆する興味深い結果である。

3.1.3 ガス化反応に対するバイオマス種の影響

バイオマス灰分による触媒効果は、カラマツ樹皮部や稲ワラを混合したブリケットのガス化反応性がカラマツ本部に比較して大きいことから推定される。Fig. 7 は、南桐炭に $Ca/S=2$ モルの $Ca(OH)_2$ とともに、種々のバイオマス (18.0wt%) を共配合したブリケットの H_2O ガス化パターンである。カラマツ樹皮や稲ワラを配合したブリケットの t_r はともに 70～80min であり、 $t_r=150min$ のカラマツ本部に比べて高いガス化反応性を示した。こうしたガス化反応性の差異は、Table 1 の灰分含有量や組成との対比から、カラマツ樹皮部や稲ワラに含まれる K, Na, Ca 化合物の触媒効果に起因する。このことは、バイオマス中の K, Na, Ca 化合物を HCl 処理により除去したブリケットチャーのガス化速度が低下することから説明された。しかし、HCl 処理バイオマスを配合したブリケットチャーのガス化では、当初の期待に反して、カラマツ樹皮部や稲ワラがカラマツ本部より依然として高い反応性を示した。カラマツ樹皮部や稲ワラ中の触媒作用を示す化合物が HCl 処理によって完全に除去されないためであろう。実際、HCl 処理後のカラマツ樹皮部、稲ワラ、カラマツ本部の灰分はそれぞれ 1.0%, 16.1%, 0.15% となり、Table 1 の未処理灰分

Fig. 7 Effect of reactivities of Nan Tong coal with various biomass

との差をHCl洗浄により除去されたK, Na, Mg, Ca化合物と見なすと、カラマツ木部ではほぼ完全に除去されるが、カラマツ樹皮部や稲ワラではそれぞれ45%, 10%のアルカリ、アルカリ土類金属化合物が残存していることになる。この中でカラマツ樹皮部の脱灰効果が低いのは、緻密な細胞組織の樹皮内部へのHCl侵入を困難とし、K, Na, Mg, Ca化合物が溶出され難いためと考えられる。

3.1.4 バイオマス/石炭の配合比

南桐炭に15.6wt%Ca(OH)₂とカラマツ樹皮量の異なる数種類のブリケットチャーを調製し、それらのチャーについてガス化反応性を調べた。カラマツ樹皮配合比と t_f との関係をFig. 8に示す。 t_f は、南桐炭チャー単独の550minから、18.0wt%のカラマツ樹皮配合により120minまで急激に低下するが、さらに多量のカラマツ樹皮を配合してもわずかな t_f の減少に留まった。こうした結果は、バイオマス添加率を増大するとブリケットチャーの比表面積も増大 (Fig. 8の括弧内に表示した) することが関係している。すなわち、南桐炭ブリケット

Fig. 8 Effect of t_f for larch bark loading. The parenthesis numbers indicated N_2 surface area in m^2/g -initial char

の初期ガス化速度をチャー表面積で割って、表面積当たりの速度を求めると、 $0.49 \sim 1.4 mg / min \cdot m^2$ のほぼ3倍程度の差に納まり、チャーの表面積にはほぼ見合った速度でガス化が進行していることがわかる。

3.2 水蒸気ガス化による生成ガス

3.2.1 各チャーのガス化進行に伴う生成ガス組成変化

Fig. 9は、南桐炭単独、南桐炭にカラマツ樹皮とCa(OH)₂を配合、およびカラマツ樹皮単独の各チャーの1173KにおけるH₂Oガス化の生成ガス組成を転化率に対してプロットしたものである。生成ガスはH₂, CO, CO₂と微量のCH₄であった。南桐炭単独チャーのH₂Oガス化による生成ガス組成は、転化率全域においてH₂, CO, CO₂がそれぞれ60%, 20%, 20%とほぼ一定であった。これに対して、カラマツ樹皮部チャーのガス化では、H₂組成が反応初期の55%から後期の約60%まで増加するとともに、COの減少に対応してCO₂増加が認められた。同様の傾向はカラマツ樹皮部とCa(OH)₂を配合したブリケットでも見られるが、ガス化進行に伴うH₂, CO₂増加とCO減少がカラマツ樹皮部チャーに比べ一層強調された。こうしたガス組成変化を不均一水性ガス反応 ($C + H_2O \rightarrow CO + H_2$) とシフト反応 ($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$) の比率から考えると、反応初期において不均一水性ガス反応が支配的であるが、反応中・後期では、炭素質消耗によるカラマツ樹皮中のK, Na, Ca化合物およびCa(OH)₂濃度が高くなり、シフト反応の影響が大きく現れるためと判断される。他方、H₂濃度60~70%という高い値にも拘わらず、CH₄は0.2%以下と少ない。メタ

Fig. 9 Typical gas compositions with char conversion of steam gasification for various chars at 1173K

ネーション反応 ($\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) の高温域における熱力学的な不利性, この反応を促進する有効な触媒が存在していないことに加え, H_2 ガス化 ($\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$) による CH_4 生成も少ないことを示唆している。

3.2.2 累積生成ガス組成

南桐炭, カラマツ樹皮およびそれらのブリケットチャーについて, 生成ガス累積組成を Fig. 10 に示す。合成ガス原料としての H_2 と CO 組成に着目すると, 1173K で得られる H_2/CO 比は, 南桐炭単独の H_2O ガス化では CH_4 生成に適する 2.8 に対して, バイオブリケットでは CH_3OH 転換に好都合な 2.0 であった。なお, 図には示していないが, 反応温度によっても生成ガス組成が異なり, H_2/CO 比は 2.0 (1173K) ~ 1.7 (1273K) へ変化した。さらに, 水蒸気分圧 ($P_{\text{H}_2\text{O}}$: 0.12 ~ 0.68) の範囲

Fig. 10 Cumulative gas composition of the steam gasification for Nan Tong char, larch bark char and Nan Tong larch bark briquette char at 1173K

Fig. 11 Cumulative gas composition of the steam gasification for Nan Tong-larch bark briquette char at different steam partial pressure

において, H_2/CO 比は 1.4 ~ 2.0 まで変化した (Fig. 11)。しかし, 南桐炭単独チャーのガス化による水蒸気分圧の影響は小さく, 1173 K における H_2/CO 比は 2.9 ~ 3.2 ($P_{\text{H}_2\text{O}}$: 0.12 ~ 0.68) のわずかな変化であった。このように, バイオブリケットのガス化は, 単にガス化速度増加のみでなく, 反応温度によって生成ガス組成を変えることも可能であった。

4. まとめ

硫黄分や灰分の多い低品位石炭と廃棄バイオマスの高度利用, ならびに石炭バイオブリケットの応用技術の一つとして, ガス化によるクリーンエネルギー, 化学工業原料転換の基礎実験を行った。その結果, 石炭にバイオマスと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を共配合したブリケットは, ガス化速度を飛躍的に増大し, 比較的反応性が高い亜瀝青炭と同等またはそれ以上の高いガス化反応性を示すことを見出した。他方, バイオブリケットの水蒸気ガス化で得られるガスは, 水素, 一酸化炭素, 二酸化炭素の他に極く微量のメタンであり, それらの組成は, 石炭とバイオマスとの配合比, ガス化温度, 水蒸気分圧などに左右されることを明らかにした。なお, 今回の実験では, タールトラブルを避けるため, 予め熱処理したブリケットチャーを用いたが, 実用的・経済的な面からは生ブリケットの直接ガス化を実施するとともに, 連続運転の基礎資料を得ることも必要である。これらについては, 改めて報告する予定である。

文 献 : References

- 1) エネルギー2003 (電力新報社), p. 31 (2002): Energy2003 (Denryokushinposya), p. 31 (2002)
- 2) 世界の統計2003 (総務庁統計局), p. 79 (2003): Sekai no Tokei 2003 (Somucho Tokeikyoku), p. 79 (2003)
- 3) 金, 他, 日本エネルギー学会誌, **76**, 205 (1997): Kim, H.-J., et al., *J. Jpn. Inst. Energy*, **76**, 205 (1997)
- 4) 謝裕生, 他, 日本エネルギー学会誌, **83**, 207 (2004): Xie, Y., et al., *J. Jpn. Inst. Energy*, **83**, 207 (2004)
- 5) 丸山敏彦, 日本エネルギー学会誌, **74**, 70 (1995): Maruyama, T., *J. Jpn. Inst. Energy*, **74**, 70 (1995)
- 6) 朱子淋, 他, 日本エネルギー学会誌, **73**, 325 (1994): Zhu, Z., et al., *J. Jpn. Inst. Energy*, **73**, 325 (1994)
- 7) Solano, A. L., Mahajan, O. P., and Walker, P. L. Jr., *Fuel*, **58**, 327 (1979)
- 8) Takarada, T., Tamai, Y., and Tomita, A., *Fuel*, **64**, 1438 (1985)
- 9) 三浦孝一, 他, 燃料協会誌, **66**, 264 (1987): Miura, K., et al., *Nenryo Kyokaishi*, **66**, 264 (1987)
- 10) 茅陽一監修, 環境年表2000 / 2001, (オーム社), p. 338 (1999): Kaya, Y., *Kankyo Nenpyo 2000/2001*, (Ohmusa), p. 338 (1999)
- 11) Gasior, J. S., et al., *I. E. C. Prod. Res. Develop.* **3**, 43 (1964)
- 12) 燃料協会編, 石炭利用技術用語辞典, (コロナ社), p. 181 (1983): Sekitanriyogijyutsuyogojiten, (koronasya), p. 181 (1983)
- 13) Grewe, G. F., Gat. U., and Dhir, V. K., *Fuel*, **54**, 20 (1975)