

混合バイオマス粒径による廃棄石炭利用バイオブリケットの ガス化反応性への影響

Effect of different mixing biomass particle sizes on gasification reactivity of waste coal-biomass briquette

循環制御研究室 06ME214 宿崎 直登 (Naoto SHUKUZAKI)
指導教員 王 青躍 准教授

Abstract

Coal gasification technology that can converse coal to gas fuels is one method of the clean coal technologies. In our study, it was suggested that gasification can be applicable to the utilization of waste coals. As well, when waste coals are used gasification technology in combination with coal-biomass briquette (BB) technology, conversion time of waste coal to gas fuel is shorter. However, gas fuels changed from waste coal-biomass briquette have low calorific values, considering in energy, it is necessary that gasification reaction time of waste coal-biomass briquette should be more shorter and more effective.

In this study, to shorten gasification reaction time of waste coal-biomass briquette, mixing biomass sizes in making waste coal-biomass briquette was micrified. The gasification experiments were conducted with waste coal-biomass briquette under the conditions that experimental temperature was 900 °C, and used 300 ml·min⁻¹ of 45 % water steam in Ar gas, after the pyrolysis experiments. As a result, gasification reaction time of waste coal-biomass briquette was shorter. It was assumed that alkali metals and alkali earth metals (AAEM) in biomass worked as the gasification catalysts were dispersed and specific surface areas were increased.

Keywords: waste coal, gasification, biomass, coal-biomass briquette (BB), alkali metal and alkali earth metal (AAEM)

1. はじめに

石炭は、埋蔵量が豊富であり、かつ供給性が安定していることにより、主要なエネルギー源として位置づけられ、継続的に石炭を使用することが見込まれる。この石炭は、採掘後そのまま使用されているわけではなく、選炭という工程を経て、その後得られる精炭が利用されている。この石炭を採掘・選炭する過程において、高灰分、高硫黄分、低発熱量の石炭が、その乏しい利用性から大量に排出・廃棄され、広大な土地の占拠や、大気汚染、水質汚濁などの環境問題を発生させている。現在、石炭産出量世界第一位である中国では、約 30 億トンもの廃棄石炭が野積みになっていると報告されており、これら廃棄石炭の適切な処理技術および有効な利用技術が求められている。

石炭を有効に利用する技術の一つに、石炭ガス化技術がある。ガス化技術とは、有機系固形燃料(石炭、バイオマスなど)を熱分解し(熱分解反応)、生成したチャー(炭素化固体)を高温雰囲気下でガス化剤(H₂O、CO₂など)と反応させる(ガス化反応)ことで(Fig. 1)、有用なガス燃料に転換させる技術であり、すでに中国で実用化されている技術である。そこで、本研究室では、廃棄石炭の有効な利用方法として石炭ガス化技術を選択し、研究を行ってきた。これまでに、廃棄石炭をバイオブリケット(以下BBと略称)化させることで、廃棄石炭単独のガス化に比べて、ガス化反応性の向上によるガス化時間の短縮や、硫化水素(H₂S)の排出抑制といった効果が明らかとなり¹⁾、廃棄石炭をBB化させることで、廃棄石炭をガス化技術により有効利用できる可

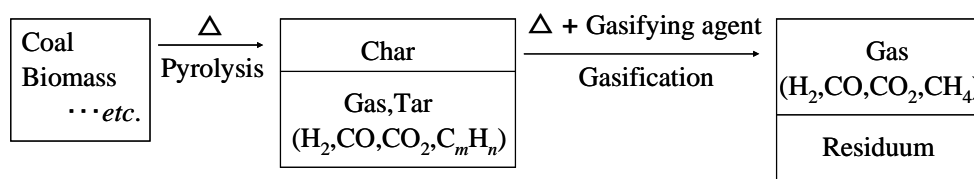


Fig. 1. Schematic diagram of gasification technology.

能性が示唆された。BB化とは、バイオマスと硫黄固定剤である消石灰 (Ca(OH)₂) を混合して圧縮成型することである。

しかしながら、BB化した廃棄石炭 (廃棄石炭利用 BB) は含有熱量が低いことより、ガス化した際に生成するガスの含有熱量も低く、エネルギー効率面を考慮するとできるかぎりガス化時間の短縮化が求められる。

そこで本研究では、より短時間で廃棄石炭を有用なガス燃料に転換することを目的とし、ガス化プロセスの全反応時間を制御するガス化反応²⁾において、反応性が高い廃棄石炭利用 BB の作製方法の検討を行った。具体的には、廃棄石炭の BB 化によるガス化反応性の向上は主にバイオマスの混合によるものであることから¹⁾、バイオマスの混合方法に着目し、廃棄石炭利用 BB を作製する際に混合するバイオマス粒径を小さくすると、

- ① 金属分散効果：ガス化反応に高い触媒作用を示すバイオマス中のアルカリ金属・アルカリ土類金属 (AAEM) が廃棄石炭利用 BB 内において広範囲に分散する
- ② 接触性増加効果：熱分解後に微細な気孔が多くできて廃棄石炭利用 BB チャーとガス化剤との接触性が向上する

などの効果が起こり、ガス化反応性が高い廃棄石炭利用 BB が作製できると考えられることより、混合バイオマス粒径を変化させることでガス化反応性が高い廃棄石炭利用 BB を作製することを検討した。

2. 実験方法

2.1. 廃棄石炭利用 BB の作製

廃棄石炭利用 BB は、廃棄石炭 (撫順炭鉱産) とバイオマス (カラマツ樹皮) を重量比 75 : 25 で混合し、硫黄固定剤として Ca(OH)₂ を石炭含有硫黄分に対して当量比 (Ca/S = 2) で添加し、圧縮成型 (3.2 t.cm²) して作製した。その後、再粉砕して、粒径 250 ~ 500 μm に画分したものを廃棄石炭利用 BB 実験試料として用いた。

本実験では、混合バイオマス粒径による影

響を調査するため、<75、75 ~ 150、150 ~ 250、250 ~ 500 μm に画分したそれぞれの粒径範囲のカラマツ樹皮を用いて廃棄石炭利用 BB を作製した。また、廃棄石炭は、150 ~ 500 μm のものを用いた。廃棄石炭と各粒径範囲のカラマツ樹皮の工業分析値、金属分析値を Table 1 に示す。

2.2. 熱分解

各粒径範囲のカラマツ樹皮を混合した廃棄石炭利用 BB 実験試料のガス化反応性を調査するため、熱分解反応を完了させた廃棄石炭利用 BB チャーを作製する必要がある。そこで、回分式の固定床反応装置を用いて熱分解を行った。

熱分解は、廃棄石炭利用 BB 実験試料 5.000 g を反応管に充填し、Ar (164 ml/min) で空気置換後、10 °C/min の昇温速度で室温から 900 °C まで加熱して行い、反応管を冷却したのち、廃棄石炭利用 BB チャーを回収した。

2.3. 水蒸気ガス化実験

各粒径範囲のカラマツ樹皮を混合した廃棄石炭利用 BB チャーの、ガス化反応性を調査するため、Fig. 2 に示す回分式の固定床反応装置を用いて水蒸気ガス化実験を行った。

水蒸気ガス化実験は、熱分解で得られた廃棄石炭利用 BB チャー 1.000 g-carbon を反応管に充填し、Ar (164 ml/min) で空気置換後、900 °C 一定において水蒸気供給 (132 ml/min) を開始して行った。水蒸気ガス化実験において生成したガスは、熱伝導度検出器付きガスクロマトグラフ (GC-TCD : 島津製作所) により H₂、CO、CO₂、CH₄ を定量した。

ガス化反応性の評価は、ガス化反応速度定数³⁾ (擬一次反応速度定数 (k_1)) と、チャー中炭素分の 100 % がガスに転換した時間 (ガス化反応完了時間 (t_f)) を用いて行った (k_1 は式 $dC/dt = k_1 (C_0 - C)$ を用いて算出 (C_0 : 初期炭素量 (mol)、 C : 時間 t における炭素の転換量 (mol)、 t : 時間 (min))) 。

Table 1. Proximate analyses and metallic analyses of samples

Particle size	Proximate analysis (wt.%)				Metallic composition of ash (mg/g)							
	Water	Ash	VM	FC	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	
Waste coal	150~500 μm	4.2	27.3	33.0	35.5	6.0	1.9	4.0	5.7	72.0	28.8	154.6
Larch bark	<75 μm	9.9	0.8	64.8	24.5	1.9	0.3	0.6	3.2	0.4	0.3	1.2
	75~150 μm	9.9	0.8	64.8	24.5	1.9	0.3	0.6	3.3	0.3	0.2	1.3
	150~250 μm	9.5	0.9	64.9	24.7	2.4	0.3	0.6	4.0	0.2	0.1	1.8
	250~500 μm	9.7	0.9	64.6	24.8	2.4	0.3	0.6	4.0	0.2	0.1	1.9

2. 4. 脱 AAEM カラマツ樹皮を用いた廃棄石炭利用 BB のガス化実験

金属分散効果と接触性増加効果を確認するため、脱 AAEM 処理したカラマツ樹皮を用いて廃棄石炭利用 BB を作製し (2.1.と同様)、熱分解 (2.2 と同様)、ガス化実験 (2.3 と同様) を行った。

カラマツ樹皮の脱 AAEM 処理⁴⁾は塩酸を用いて行い、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES : Perkin Elmer Japan) を用いてカラマツ樹皮の脱 AAEM 処理を確認した。

また、脱 AAEM カラマツ樹皮を用いた廃棄石炭利用 BB を作製する際、脱 AAEM 処理していないカラマツ樹皮と同量の揮発分、固定炭素量を混合する必要があるため、脱 AAEM カラマツ樹皮の工業分析 (JIS-M8812 に準拠 ; 水分、灰分、揮発分、固定炭素分) を行い、その分析結果に基づいて廃棄石炭利用 BB を作製する際に必要な脱 AAEM カラマツ樹皮量を算出した後、廃棄石炭利用 BB を作製した。

3. 結果と考察

3. 1. 異なる粒径範囲のカラマツ樹皮を混合した廃棄石炭利用 BB のガス化反応性

各粒径範囲のカラマツ樹皮 (<75、75 ~ 150、150 ~ 250、250 ~ 500 μm) を混合して作製した廃棄石炭利用 BB のガス化反応性を Fig. 3 に示す。ガス化反応性の評価は、Fig. 3 から算出したガス化反応速度定数 (k_1) とガス化反応完了時間 (t_f) を用いた (Table 2)。

Table 2 より、混合バイオマス粒径を小さくすることで廃棄石炭利用 BB のガス化反応性が向上し、ガス化反応時間が短縮することが示された。これは、各粒径範囲に画分したカラマツ樹皮の工業分析値と金属分析値がほぼ変わらないことより、上述した金属分散効果、接触性増加効果に主に起因していると考えられる。ちなみに、粒径範囲が<75、75 ~ 150 μm のカラマツ樹皮と 150 ~ 250、250 ~ 500 μm のカラマツ樹皮において触媒作用がある K_2O 、 CaO に差異が見られるが、 K_2O 、 CaO の触媒作用を無くす SiO_2 が K_2O 、 CaO とほぼ同じ倍率で変化しているため、金属組成の違いによるガス化反応性への影響は極めて少ないと考えられる。

3. 2. 金属分散効果

金属分散効果の確認は、各粒径範囲の脱 AAEM カラマツ樹皮 (<75、75 ~ 150、250 ~ 500 μm) を混合して作製した廃棄石炭利用

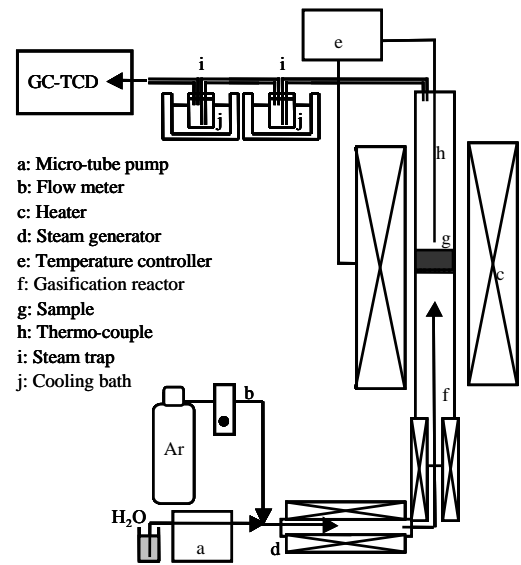


Fig. 2. Experimental setup for H_2O gasification.

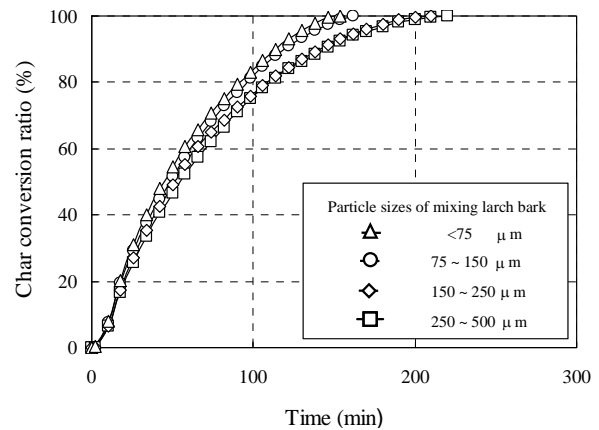


Fig. 3. Gasification reactivity of BB chars.

Table 2. Pseudo-first-order reaction rate constant k_1 and reaction time t_f of BB chars

Particle sizes of mixing larch bark	Pseudo-first-order reaction rate constant ($\times 10^3 \text{ min}^{-1}$)	Reaction time (min)
<75 μm	2.21 ± 0.06	150 ± 5
75 ~ 150 μm	2.16 ± 0.05	162 ± 8
150 ~ 250 μm	1.90 ± 0.001	210
250 ~ 500 μm	1.84 ± 0.02	220 ± 10
<75 μm (Treating with HCl)	1.50 ± 0.01	240
75 ~ 150 μm (Treating with HCl)	1.49 ± 0.002	240
250 ~ 500 μm (Treating with HCl)	1.42 ± 0.02	260

BB のガス化反応性と、脱 AAEM 処理していないカラマツ樹皮を混合して作製した廃棄石炭利用 BB のガス化反応性 (Fig. 4) から算出したガス化反応速度定数 (k_1) とガス化反応完了時間 (t_f) を用いて行った (Table 2)。

Table 2 より、<75、75 ~ 150、250 ~ 500 μm の粒径範囲のカラマツ樹皮中 AAEM 成分によるガス化反応速度定数の増加率はそれぞれ

約 1.47 倍 [= $(2.21 \times 10^{-2}) / (1.50 \times 10^{-2})$]、約 1.45 倍 [= $(2.16 \times 10^{-2}) / (1.49 \times 10^{-2})$]、約 1.30 倍 [= $(1.84 \times 10^{-2}) / (1.42 \times 10^{-2})$] であり、混合カラマツ樹皮粒径を小さくすることによりガス化反応速度定数の増加率が上昇した。

また、カラマツ樹皮中 AAEM 成分によるガス化反応完了時間の短縮時間は、それぞれ約 90 min ($\Delta t_f = 240 - 150$)、約 80 min ($\Delta t_f = 240 - 162$)、約 40 min ($\Delta t_f = 260 - 220$) であり、混合カラマツ樹皮粒径を小さくすることでガス化反応完了時間が短縮した。

以上より、金属分散効果によるガス化反応性の向上、ガス化反応時間の短縮化が示され、混合バイオマス粒径を小さくすることによる金属分散効果が確認された。

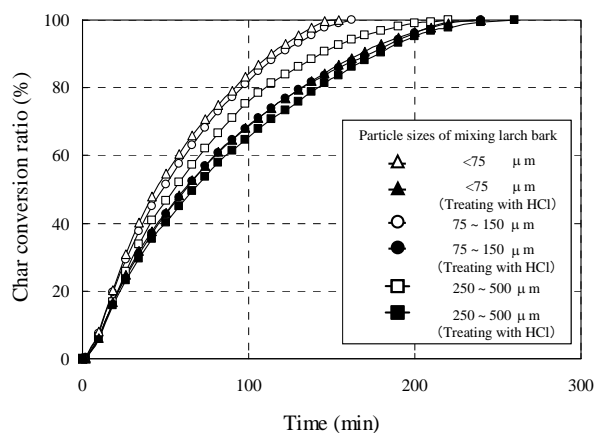


Fig. 4. Gasification reactivity of BB chars (use of larch barks and dealkali and dealkali earth metal larch barks).

3. 3. 接触性増加効果

接触性増加効果は、各粒径範囲の脱 AAEM カラマツ樹皮 (<75、75 ~ 150、250 ~ 500 μm) を混合して作製した廃棄石炭利用 BB のガス化反応速度定数 (k_1) とガス化反応完了時間 (t_f) を比べることで評価した。

Table 2 より、脱 AAEM カラマツ樹皮の混合粒径範囲が 250 ~ 500 μm と 75 ~ 150 μm を比較すると、1.05 倍 [= $(1.49 \times 10^{-2}) / (1.42 \times 10^{-2})$] のガス化反応速度定数の増加、20 min ($\Delta t_f = 260 - 240$) のガス化反応完了時間の短縮が示された。この差は接触性増加効果によるものだと考えられることより、各チャーの比表面積を測定したところ、混合カラマツ樹皮粒径範囲を小さくすることによる約 20 倍の比表面積の増加が確認され (BET 比表面積: $55.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (75 ~ 150 μm)、 $2.83 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (250 ~ 500 μm))、この比表面積の増加がガス化反応完了時間の短縮に影響したと考えられる (一般的に、比表面積が多いほどガス化反応性が高いと言われている⁵⁾)。

しかし、脱 AAEM カラマツ樹皮の混合粒径範囲が 75 ~ 150 μm と <75 μm のガス化反応速度定数とガス化反応完了時間はほぼ変化がなかった。これは、比表面積の増加率が小さかったためだと考えられる (BET 比表面積: $92.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (<75 μm))。

以上より、接触性増加効果によるガス化反応性の向上、ガス化時間の短縮が示され、混合バイオマス粒径を小さくすることによる接触性増加効果が確認された。

3. 4. 生成ガス組成

混合バイオマス粒径を小さくすることで、生成ガス中の有用ガス成分に変化がないかを確認するため、生成ガス組成を調査した。

Table 3 より、混合バイオマス粒径を小さくしても、有用な生成ガスの組成 (H_2 、 CO 、 CH_4) はほぼ変わらないことが示唆された。

Table 3. Cumulative gas composition of various chars

Particle size of mixing biomass	H_2	CO	CH_4	CO_2
<75 μm	0.64	0.17	0.01	0.18
75~150 μm	0.64	0.18	0.01	0.17
150~250 μm	0.68	0.15	0.01	0.16
250~500 μm	0.65	0.16	0.01	0.18

4. まとめ

混合バイオマス粒径を小さくさせて廃棄石炭利用 BB を作製すると、有用な生成ガスの組成を変化させることなくガス化反応性を向上させることができ、廃棄石炭利用 BB をより短時間でガス燃料に転換できることが示唆された。これは、ガス化反応に触媒作用を示すバイオマス中 AAEM が廃棄石炭利用 BB 中において広範囲に分散したことによる金属分散効果、並びに、微細な気孔を多く持つ廃棄石炭利用 BB チャーが熱分解後に作製されたことによる接触性増加効果によるものであると考えられる。

【参考文献】

- 1) 金田昌之, 「埼玉大学修士論文」(2004).
- 2) 山田哲夫, 「石炭利用基盤技術開発成果報告書」(1997).
- 3) 武田詔平, 他, 「石炭チャーの炭酸ガスによるガス化反応速度に及ぼす炭種の影響」, 燃料協会誌, **64**, 6, 409-418 (1985).
- 4) The late Thomas D. Hengel and Philip L. Walker, Jr., "Catalysis of lignite char gasification by exchangeable calcium and magnesium", *Fuel*, **63**, 1214-1220 (1983).
- 5) Tetsuo Yamada, et al., "Steam Gasification of Coal-Biomass Briquettes (I)", *Journal of the Japan Institute of Energy* **83**, 932 - 938 (2004).

【講演】

- 1) 宿崎直登, 王青躍, 坂本和彦, 山田哲夫 「廃棄石炭利用バイオブリケットのガス化へのバイオマス混合粒径の影響」, 第 44 回石炭科学会議, 秋田, pp. 100-101 (2007).