

研究論文

ブルータワーガス化プロセスにおける ヒートキャリア (アルミナ) に対するアルカリ金属の影響

Influence of Alkali Metal on Heat Carrier (Alumina Ball)
in BLUE Tower Gasification Process

亀山 光男*・森下 佳代子**・宝田 恭之***
Mitsuo Kameyama Kayoko Morishita Takayuki Takarada

(原稿受付日2006年3月13日, 受理日2006年6月12日)

Abstract

In BLUE Tower gasification process, burn-off-tests of alumina balls with wood biomass were carried out in laboratory scale reactor. Alkali metals, Na and K, added to alumina balls were analyzed with Atomic Absorption Flame Emission Spectrophotometer. Compressive strength and Vickers hardness of alumina balls were measured. It was cleared that a small amount of Na and K were added onto alumina balls. The amount of alkali metals is increased with repeated burn off times till around 20 times. The Na content of alumina balls after 20 times-burn-off, was about 0.13mg/1g-Alumina and that of K was 0.2mg/1g-Alumina. Strength of Alumina balls after burn-off-tests were not so changed compared with fresh Alumina balls.

1. まえがき

近年, 資源の循環利用 (リサイクル) や二酸化炭素排出抑制の観点から未利用間伐材, 木質系廃棄物のエネルギー利用に関心が高まっている. 国内で1年間に発生する木質バイオマスの未利用資源量は3,170万トン/年 (乾燥重量)¹⁾, 産業廃棄物中の木くず排出量は4,963千トン/年²⁾ であると報告されており, 大量の未利用資源が賦存していることを示している.

バイオマス資源をエネルギー利用する方法³⁾ には, 熱化学的変換による電気, 熱, ガスの製造^{4~6)} や, 生物化学的変換によるアルコール発酵, メタン発酵があり, その他の方法としてペレット化や木炭化^{7), 8)}, 直接液化⁹⁾ が挙げられる.

木質バイオマスのガス化に関する研究事例はあるが^{10~12)}, ガス化プロセス実用化の課題はタール排出量低減技術の確立にある¹³⁾ と考えられており, 多孔質粒子を活用したタール捕獲等の研究^{14), 15)} が報告されている. また, 石炭のガス化プロセスにおいては, 灰成分の一部が溶融・蒸発し, ガス化炉の炉壁やその後流にある熱交換部に付着するというスラッキングやファウリング現象が生じる¹⁶⁾ と報告されており, バイオマス資源のガス化プロセスにおいても同様の

現象が生じると懸念される.

著者らは, 未利用の木質バイオマスをガス化し, 発生したガスを①コジェネレーションによる電気・熱利用する方法や, ②発生したガスを精製して水素を製造し, 燃料電池で利用する方法を実用化するために, 木質バイオマスのガス化技術の基礎試験を実施している. 特にブルータワー (図1) ガス化プロセスと呼ばれる新しいプロセス¹⁷⁾ を想定した基礎試験を実施している. ブルータワープロセスとは, 予熱炉, 改質炉, 熱分解炉, 分離装置, 燃焼炉から構成される. このプロセスでは, 木質バイオマスは熱分解炉に投

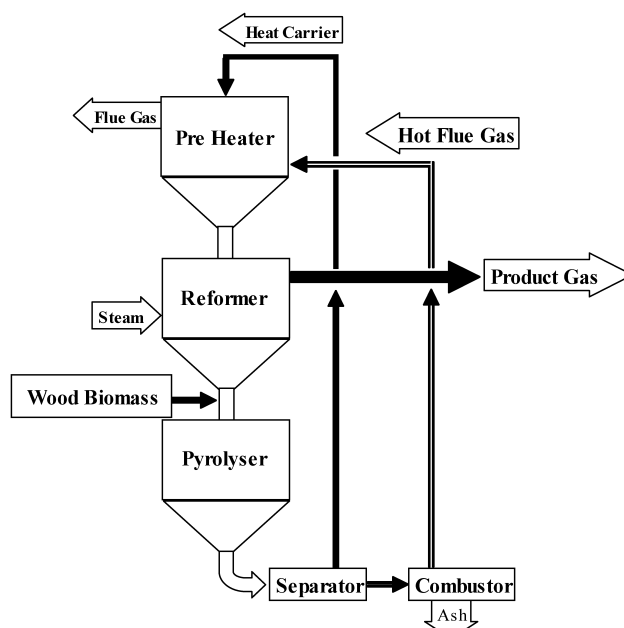


図1 ブルータワープロセス

* (株)日本計画機構 コンサルティング事業本部取締役本部長
〒102-0094 東京都千代田区紀尾井町3-20 (紀尾井町鶴屋ビル4F)
E-mail: kameyama@jpo-net.co.jp

** 群馬大学工学部生物化学工学科助手

*** 教授

〒376-8515 群馬県桐生市天神町1-5-1

入され、非酸化性雰囲気下でヒートキャリア（アルミナボール）と混合され、約550℃で熱分解される。発生した熱分解ガスは、改質炉に上昇し、約950℃に加熱されたヒートキャリアが存在する改質炉内でスチームと混合され、水性ガス化反応により、メタンや一酸化炭素が水素に改質され、水素リッチな改質ガスを発生する。熱分解炉内でガス化せずに残ったチャー（残渣）は、分離装置でヒートキャリアと分離され、燃焼炉に送られ、焼却処理される。その時発生した高温排ガスを予熱炉に送り、プロセス熱源であるヒートキャリアを予熱炉内で約1,000℃まで加熱し、改質炉および熱分解炉の熱源として利用する。

このプロセスで利用されるヒートキャリア（アルミナボール）は、熱分解炉内では、非酸化性雰囲気下550℃で木質バイオマスの熱分解ガスやタール、チャーに曝され、表面にはタールやチャーが付着する。予熱炉内では、アルミナボールが、空気雰囲気下、約1,000℃の高温排ガスに曝され、同時に、アルミナボール表面に付着したタールやチャーが燃焼される。改質炉内では、アルミナボールが熱分解ガスやタール、水蒸気に曝される事になる。そのため、このプロセスを長時間安定稼働させる際に解決しなければならない課題として、①アルミナボールの寿命、②アルミナボール表面上の触媒効果の発現および維持、③プロセス系の熱収支の安定化等が挙げられる。

そこで、本研究では、アルミナボールをプロセス内で繰り返し使用した場合の寿命評価の一つとして、実験室規模で、アルミナボールと木材との混合燃焼を行い、アルミナが木材中に存在するアルカリ金属（NaおよびK）により、どのような影響を受けるかを検討した。

2. 実験

2.1 試料

試料に、りんごの木の剪定枝を使用した（表1）。りんご果樹園の面積は全国で41,300ha¹⁸⁾である。長野県内のある村のりんご果樹園から発生する剪定枝の推定量は約3t/ha・年である¹⁹⁾ので、全国で発生するりんごの木の剪定枝の量は123,900t/年であると推計される。これらは、各農家にて堆肥化処理をしているが、個人で処理するには限界があるため、有効な利活用方法が模索されている。

2.2 りんごの剪定枝の特性調査

試料約2gを磁性坩堝中で、昇温速度15℃/minで各炭化温度（300℃、400℃、500℃、600℃、700℃）まで昇温し、7min保持して炭化した後、放冷して重量を測定した。更に、炭化物を空气中、450℃で低温灰化を行い、その灰を1mol/L硝酸に1時間浸漬し、浸出液に溶出したNa、Kの量を原子吸光分光光度計（島津製作所AA-6400F）にて測定した。この浸漬操作を3回繰り返し、得られたNa、Kの量を合計

表1 りんごの木の剪定枝の性状

Ultimate Analysis	
Hydrogen	6.49 [wt%,d.a.f*]
Carbon	49.55 ["]
Nitrogen	0.47 ["]
Sulfur	0.09 ["]
Oxygen	43.41 ["]
Proximate Analysis	
Moisture	3.84 [wt%]
Volatile Mater	80.51 [wt%,d.b.**]
Ash Content	1.24 ["]
Fixed Carbon	18.25 ["]
Alkali Metal	
Na	0.073 [wt%-sample,d.b.]
K	0.542 ["]
High Heating Value	19,300 [kJ/kg]

* : dry ash free

** : dry case

したものを、灰中のNa、K量とした。

2.3 アルミナボールの繰り返し燃焼試験

アルミナボールがガス化プロセスで、試料と混合され、熱分解、更に高温排ガスで加熱される状況を想定して、アルミナボールと試料とを混合燃焼し、アルミナボール表面へのアルカリ金属の付着状況、強度を調査した。

実験方法は、アルミナボール（直径2mm、アズワン株式会社）約100gと試料約8gを石英ビーカー（容積200cc、内径67mm×高さ89mm）内で混合（アルミナボールと試料との体積がほぼ1対1）し、マッフル炉（ADVANTEC FUN210PA）内で燃焼した。室温から900℃まで15℃/minで昇温し、900℃にて1.5hr保持して試料を燃焼させた。放冷後、アルミナボールと燃焼灰を篩い分けにより分離し、それぞれの重量を測定した。

2.4 アルミナボールの表面のNaおよびKの分析

アルミナボールの表面に付着したNaおよびKは、酸洗浄によりNa、Kを抽出して測定した。方法は、燃焼後篩い分けたアルミナボールを1mol/L硝酸に1時間浸漬し、浸出液に溶出したNa、Kの量を原子吸光分光光度計（島津製作所AA-6400F）にて測定した。この浸漬操作を3回繰り返し、得られたNa、Kの量を合計したものを、灰中のNa、K量とした。また、ブランクとして、未燃焼のアルミナボールについても同様の試験を実施した。

更に、アルミナボールの表面を走査型電子顕微鏡（島津製作所SS-550）で観察し、断面のNa、Kの存在状況をEDS（エダックスジャパンSS-550仕様）で観察した。

2.5 アルミナボールの強度

アルミナボールの繰り返し燃焼試験による強度変化を、圧壊強さ（島津製作所AGS-500B）とビッカース硬度（明石製作所MVK-EII）により測定した。強度測定に際し、試料の前処理を行わずに測定した。

3. 結果および考察

3.1 りんごの剪定枝の特性

りんごの剪定枝を非酸化性雰囲気下, 300℃, 400℃, 500℃, 600℃, 700℃, 900℃加熱処理したときのチャーの収率を図2に示した。チャー収率は, 300℃熱処理時で65%, 400℃熱処理時で31%まで下がり, 500℃, 600℃, 700℃, 900℃熱処理時では, それぞれ32%, 26%, 25%, 17%であった。

このように, りんごの木の子定枝は, 400℃までに熱分解反応がほとんど終了しており, 他の木質バイオマスの熱分解試験結果と同様の結果を示した^{20), 21)}。

図3に, 各熱処理温度で処理したチャーを空气中で450℃低温灰化した時の灰分とNaおよびKの含有量を記した。低温で灰化をするのは, 灰化時のアルカリ金属の揮発や飛散を防止するためである。それぞれの温度でチャー化した時のチャー中の灰分は, 400℃熱処理時まで原料とほぼ同じであったが, 400℃以上で灰分収率が大きく減少した。

更に, 木材試料中のNa量は0.073%であるが, 300℃熱処理では0.034%と半分程度に減少し, 500℃で0.008%, 600℃で0.006%まで減少した。また, 木材試料中のK量は0.539%なのに対し, 300℃熱処理では0.435%, 400℃では0.390%, 500℃で0.272%へと減少し, 500℃熱処理で約半分程度に減

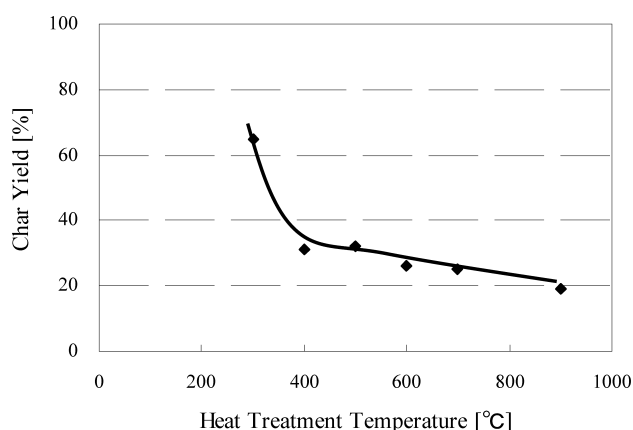


図2 りんごの剪定枝の熱分解特性

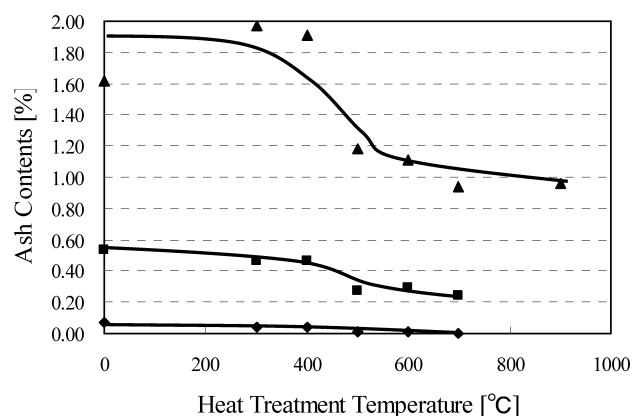


図3 チャー中の灰分量の変化

少した。

このことは, りんご剪定枝に含まれる灰が400℃以上で放出されている, ということを示唆している。これは, りんご剪定枝の熱分解中の重量減少挙動と同様の傾向を示している。

放出された灰の一部は, プルータワープロセスでは, アルミナボールに付着するものと考えられる。付着した灰の成分であるNaおよびKは, アルミナボールの強度や腐食ならびに熱分解炉内壁を腐食する成分として考えられ, 設備の寿命や安定運転に影響を与えると考えられる。

3.2 アルミナボールの繰り返し燃焼試験結果

アルミナボールと木材試料を混合し, 空气中900℃(室温から1hrで昇温)で1.5hr燃焼した時のアルミナボールの重量変化を図4に示し, 概観写真を図5に示した。

図4の重量変化から, 木材試料とアルミナボールとを混合燃焼した場合, 燃焼試験15回目までは重量が増加しており, 灰分の一部がアルミナボール表面に付着することが示された。また, 燃焼試験16回目以降は付着物の脱離から最終的にはアルミナボール本体の損耗にまで発展したことが示された。

このように, 木材試料とアルミナボールとを混合燃焼した結果, アルミナボールの一部に木材試料中の灰分が付着することが明らかとなったが, 付着量はある段階で飽和することが示された。これは, 灰分の付着強度が比較的弱く, アルミナボール表面に付着した灰分が剥離や離脱により, それ以上付着しないためと考えられた。

また, 燃焼回数が20回以上になると繰り返し燃焼試験前の重量より減少していた。その時の減少量は, 1回当たり0.1~0.5mg/g-aluminaである。すなわち, 1回の燃焼時に約0.01~0.05%重量が損失していくことになる。これは, アルミナボール表面が灰分と反応して反応物が形成され, その反応物が, アルミナボールを回収するときの篩い操作で剥離して脱落し, 重量が減少するものと推察された。実際のプロセスでのアルミナボールの循環回数は, 1日3~4回程度なので, 循環により繰り返される燃焼回数を年間1,000回と想定すると, 今回の実験結果から, 年間の重量損失は

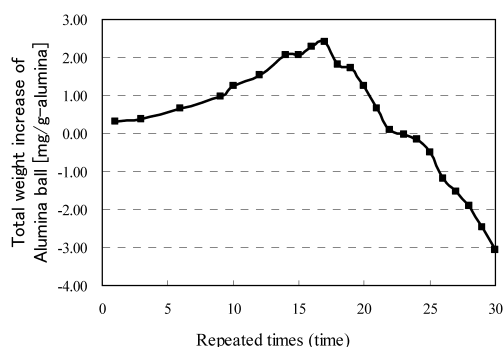


図4 アルミナボールと木材との繰り返し燃焼試験結果

30%と推定されるが、より正確に推定するためには、より長期間の繰り返し試験が必要である。

図5に示したアルミナボールの概観写真から、燃焼試験を繰り返すことにより、アルミナボール同士が付着している様子が観察された、これは、アルミナボール表面に付着した灰分が接着作用を示し、アルミナボール同士が付着したものと考えられた。この付着強度はそれほど強くなく、アルミナボールと灰を篩分する時に、簡単に分離する程度のものであった。

SEM写真から、Fresh品の表面にはアルミナ粒子と成型時に形成されたと思われる細孔が観察されたが、燃焼回数が増えていくにつれ、表面に灰が堆積し、更に剥離して荒れていく様子が観察された。

このように、木材とアルミナボールとの繰り返し混合燃焼により、灰の付着によりアルミナボールの重量が増加する。その後、アルミナボール表面と灰分との化学反応物の剥離で重量が減少し、表面が荒れているのではないかと推察された。

3.3 アルミナボール表面のNaおよびK測定結果

木材の灰分の中で、アルミナボールの表面に影響を及ぼす成分としてNaおよびKが考えられる。そこで、繰り返し

燃焼後のアルミナボール表面のNa, K量を測定することにより、アルミナボール表面の変化との関連性を調査した。

図6に繰り返し燃焼試験後におけるアルミナボール表面のNa, K含有量の測定結果を示した。

燃焼試験前のアルミナボール表面には既にNaおよびKが存在しており、それぞれの量は、Naが0.0797mg/g-alumina, Kが0.037mg/g-aluminaであった。

燃焼試験を3回繰り返した時のアルミナボール表面のNaおよびK量は、それぞれ0.1390mg/g-alumina, 0.0969mg/g-aluminaであった。以上のようにアルミナボール表面上のNaおよびK量は、図4に示した灰分量の試験結果と同様、増加していた。Naの付着量は3回目まで増加するが、それ以降は増加せず、0.13mg/g-alumina程度で推移した。また、Kは、20回目程度まで増加したが、それ以降は増加せず、0.22mg/g-alumina程度で平衡に達する傾向を示した。

以上のように、NaおよびKはアルミナボールに付着するが、ある一定量以上は増えないことが明らかとなった。

中国炭の燃焼により発生する灰分の組成研究例によれば²²⁾、Naは主に $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ となって存在すると報告している。従って、本実験条件においては、アルミナ表面に付着したNaの一部は、アルミナ表面においてNaとAlの化合物として存在している可能性がある。このNaとAlの化合物が、篩い分け程度の応力で剥離しているものと推測された。

NaおよびKがアルミナボールに付着する場合、表面付近だけで付着するのか、それとも表面から内部に入り込んでいるのかを調査するために10回燃焼後のアルミナボールの断面をSEM-EDSで観察した。その結果、Fresh品の断面にはNaおよびKは観察されないが、10回燃焼品では、表面から20 μm の深さまで微量のNaおよびKが観察された。しかし、60 μm の深さではNaおよびKが観察されなかったため、NaおよびKは、主にアルミナボールの表面部に付着している、ということが判明した。

以上のことから、木材中のNa, Kはアルミナボール表面に付着し、 Al_2O_3 と反応して表面を剥離させるものと推測された。また、NaおよびKの付着は表面だけであり、内部には侵入していないことも推察された。

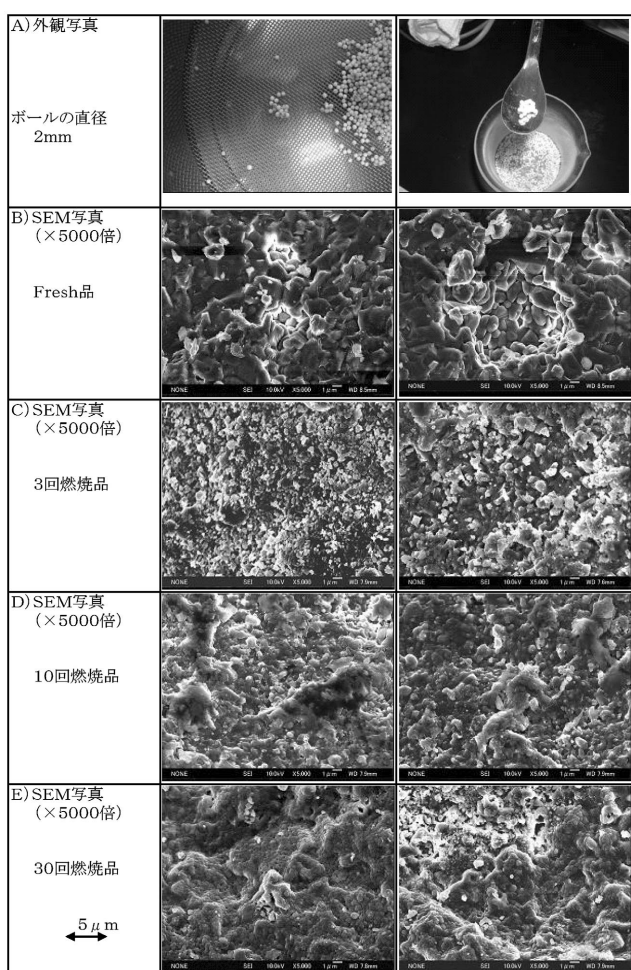


図5 アルミナボールの外観写真とSEM写真

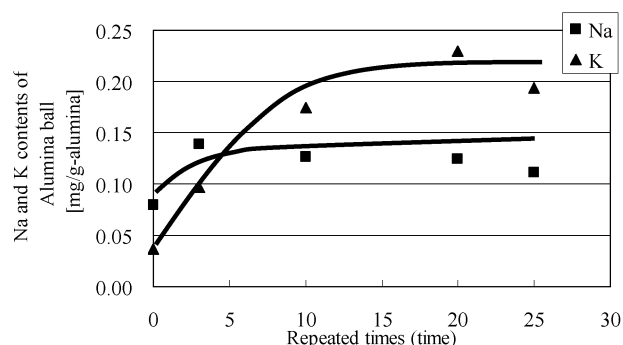


図6 アルミナボール表面のNaおよびK含有量

3.4 アルミナボールの強度測定結果

アルミナボールの圧壊強さの測定結果を図7に記し、ビッカース硬度の測定結果を図8に記した。試料の測定件数が少なく、また、バラつきが大きいので、測定データをすべてプロットした、

圧壊強さでは、Fresh品の平均値が746Nなのに対し、10回燃焼品では710N、15回燃焼品では639N、30回燃焼品では773Nであることから、燃焼回数が増加しても、圧壊強さは低下しないことが確認された。

ブルータワープロセスにおけるアルミナボールの直径は2~10mm程度で、充填高さは、約1,500mm程度である。この時、アルミナボール（直径2mm）が垂直に1,500mm積み重ねられたと仮定した時に、最下部のアルミナボールに要求される最小荷重は、約1Nであると推算される。また、アルミナボールの直径が大きい8mmの場合では、15Nと推算される。今回の圧壊強さ試験結果からは、平均値として639Nと非常に高い数値が得られているので、アルミナボールの強度は実用上、十分な強度を有していることがわかる。しかしながら、今回の推定は、アルミナボールが静止状態の時の推定であるため、今後、落下、移動、流動等の動的状態を加味した検討及び考察を進めていく。

ビッカース硬度では、Fresh品の平均値が1,390なのに対し、10回燃焼品では1,240、15回燃焼品では1,280、30回燃焼品では1,270であることから、ビッカース硬度も圧壊強さ同様、燃焼回数が増えても硬度は低下しなかった。

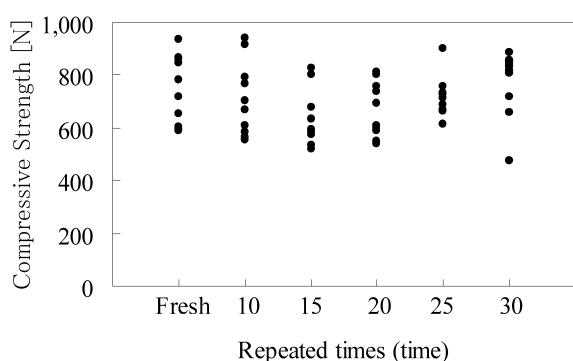


図7 アルミナボールの圧壊強さ

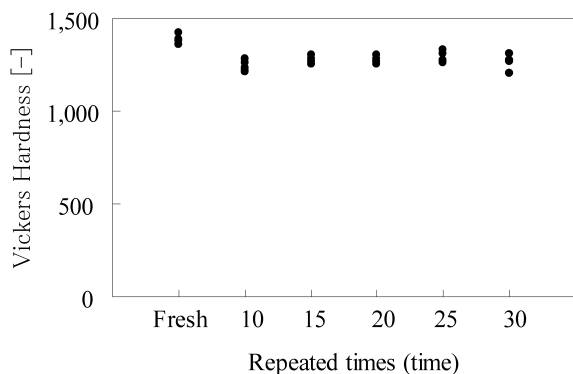


図8 アルミナボールのビッカース硬度

これらのことから、燃焼試験の繰り返しや、NaおよびKの付着により、アルミナボールの圧壊強さやビッカース硬度は低下しないことが確認された。今後は、実際のプラントで使用する場合を想定し、更なる繰り返し燃焼試験による圧壊強さやビッカース硬度の変化を確認する必要がある。

アルミナボールの強度測定の結果、圧壊強さやビッカース硬度は変化しないという結果が得られたが、これは、これまで考察したように、NaおよびKはアルミナボール表面付近に付着しているが内部まで侵入していないため、表面の剥離は引き起こすが、強度の低下を引き起こすほど内部が侵食されていないためである。

4. まとめ

本研究では、ブルータワープロセスにおいて設備の寿命に大きな影響を与えると考えられるアルミナボールの寿命評価の一環として、アルミナボールと木材試料との混合燃焼基礎試験を実施し、アルミナボールが熱衝撃と木材中に含まれるアルカリ金属の付着により、強度低下等の影響があるかを調査した。

その結果、アルミナボール表面に微量のNaおよびKが付着し、アルミナボール表面上のNaと Al_2O_3 、およびKと Al_2O_3 との反応により、表面の剥離等の現象が見られた。しかし、アルミナボールの強度低下は認められなかった。このことから、アルミナボールは循環媒体として利用可能であることが確認できた。今後は、アルミナボールの移動を想定した動的な圧縮強さの変化やビッカース硬度の変化を追跡調査する。

参考文献

- 1) T. Yoshioka, S. Hirata, Y. Matsumura and K. Sakanishi ; Amount of Availability of Woody Biomass as Energy Resources in Japan, J. Jpn. Inst. Energy, 81-4 (2002), 241-249.
- 2) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部産業廃棄物課、産業廃棄物の排出・処理状況（平成15年度実績）表1-2、産業廃棄物の種類別排出量（2005）、5.
- 3) S. Yokoyama ; A Prospect for Bioenergy in Japan, J. Jpn. Inst. Energy, 81-4 (2002), 236-240.
- 4) K. Dowaki, A. Minagawa, R. Matsuhashi, and H. Ishitani ; Evaluation of Biomass Gasification Cogeneration System by using Scrap Wood in a Sawmill, J. Jpn. Inst. Energy, 81-4 (2002), 263-273.
- 5) K. Dowaki and S. Mori ; A System Analysis of a Biomass Energy System in a Sawmill, ENERGY and RESOURCES, 24-3 (2003), 203-208.
- 6) I. Hasegawa, H. Fujisawa, K. Sunagawa and K. Mae ; Quantitative Prediction of Yield and Elemental Composition during pyrolysis of Wood Biomass, J. Jpn. Inst. Energy, 84 (2005), 46-52.
- 7) K. Namba, T. Ida, M. Fuchihata and H. Sano ; Pyrolytic and Combustion Characteristics of Woody Bio-Pellets, J. Jpn. Inst. Energy, 83-10 (2004), 788-793.

- 8) T. Yamada, T. Satoh, H. Hashimoto, T. Suzuki and K. Ebie ; Production of Activated Carbon aiming at the Advanced Use of Larch(II) : Characterization and Application of Larch Wood Activated Carbons, J. Jpn. Inst. Energy, 82-9 (2003), 686-693.
- 9) K. Hirano, S. Yamazaki, S. Abe, K. Kobayashi, M. Sugano and K. Mashimo ; Study of Direct Liquefaction of Wood Biomass, J. Jpn. Inst. Energy, 83-10 (2004), 770-775.
- 10) G. Piao, M. Hamai, M. Kondo, Y. Itaya and S. Mori ; Research and Development on Gasification Technology of Organic Waste Material (OWM) by using Entrained-Flow, J. Jpn. Inst. Energy, 82-9 (2003), 671-678.
- 11) G. Piao, A. S. Hendarsa, Y. Adachi, Y. Itaya, M. Hamai and S. Mori ; Research and Development on High- Temperature Gasification Technology of Woody Biomass for Fuel Cell Power Generation Process, Kagaku Kogaku Ronbunshu, 30-4 (2004), 385-390.
- 12) T. Hara, S. Shinguu, M. Katada, K. Yoshikawa, T. Min, T. Namioka and H. Matsubara ; Performance of Gasification and Power Generation from Woody Biomass, J. Jpn. Inst. Energy, 83-10 (2004), 815-820.
- 13) T. Namioka, K. Yoshikawa, H. Hatano and Y. Suzuki ; High Tar Reduction with Porous Particles for Low Temperature Biomass Gasification : Effects of Porous Particles on Tar and Gas Yields during Sawdust Pyrolysis, Journal of Chemical Engineering of Japan, 36-12 (2003), 1440-1448.
- 14) K. Ito, H. Moritomi, R. Yoshiie, S. Uemiya and M. Nishimura ; Temperature Effect of Porous Particles for Biomass Fuel under Pyrolysis Condition, Journal of Chemical Engineering of Japan, 36-7 (2003), 840-845.
- 15) T. Namioka, K. Yoshikawa, H. Hatano and Y. Suzuki ; Gasification and Tar Emission Abatement Performances of Activated Alumina in a Circulating Fluidized Bed : Tar Emission Abatement Technology with Activated Alumina, Kagaku Kogaku Ronbunshu, 30-6 (2004), 762-770.
- 16) I. Naruse, T. Yamashita and A. Akimoto ; Ash Behaviors and Deposition Phenomena in Coal Gasification, J. Jpn. Inst. Energy, 85-1 (2006), 20-27.
- 17) H. J. Mühlen and C. Schmid ; Staged Reforming - A Thermal Conversion Process Specifically Developed for Biomass, Preprints of Proc. 2nd Olle Lindström Symp., KTH Stockholm 8-11 June, Stockholm, (1999), 75-82.
- 18) 農林水産省大臣官房統計部；農林水産統計データ分野別分類／面積収穫量（野菜・果樹）平成16年産りんごの収穫量及び出荷量（2005.4.20公表）。
- 19) 農林水産省大臣官房環境政策課資源循環室；バイオマスタウン構想の公表（第3回）について（三郷村バイオマスタウン構想）（平成17年6月13日）。
- 20) I. Hasegawa, H. Fujisawa, K. Sunagawa and K. Mae ; Quantitative Prediction of Yield and Elemental Composition during pyro- lysis of Wood Biomass, J. Jpn. Inst. Energy, 84-1 (2005), 46-52.
- 21) M. Kameyama, K. Dowaki, K. Morishita, K. Yamazaki and Y. Takarada ; A Novel Hydrogen Production Process from Wood Biomass (in Japanese), Preprints of 13th Annual Meeting of The Japan Institute of Energy, Japan, Tokyo (2004), 178-179.
- 22) L. Zhang, M. Ito, A. Sato and Y. Ninomiya ; Fate of Alkali Elements during Pyrolysis and Combustion of Chinese Coals, Journal of Chemical Engineering of Japan, 36-7 (2003), 759-768.

後援行事ごあんない

「CCSワークショップ2007」

〔主 催〕 財地球環境産業技術研究機構

〔日 時〕 平成19年2月15日(木), 16日(金)

〔場 所〕 けいはんなプラザホテル 3F 「ナイル」

〔問い合わせ先〕 財団法人地球環境産業技術研究機構

CO₂貯留研究グループ 中西公美子

TEL : 0774-75-2301

FAX : 0774-75-2314

E-mail : kimiko@rite.or.jp