

草本系バイオマスの水蒸気ガス化における生成ガス成分の挙動

中道 隆広*1・村上 信明*2

Gas composition of steam gasified herbaceous biomass

NAKAMICHI Takahiro and MURAKAMI Nobuaki

Summary

Regarding

Research on high temperature steam gasification method for gasifying herbaceous biomass has been conducted.

The main components in the product gas are H_2 , CO , CO_2 , CH_4 and C_2H_4 . According to the chemical reaction analysis, in the case of rice straw, wheat straw and common reed, the amount of reacted H_2O is less than in the case of cedar. As for CH_4 , it is contained 0.15 to 0.20 mol per feeded biomass mol for all biomass at any temperature. C_2H_4 decreases with increasing temperature, but does not depend on biomass species

Keywords (herbaceous biomass, steam gasification, gas composition)

1. 緒言

近年、バイオマス資源の活用が進められ、比較的利用しやすい木質系バイオマスのガス化に関する技術開発が行われている。しかし、木質系の原料は成長に必要な時間が長いことに加え、山林から原料を収集運搬するためのコストが高くなるため、簡易に大量に収集できる原料として、草本系バイオマスの利用が注目されている。

バイオマスのガス化炉設計の為に、未燃分、タール量、また生成ガス成分がいかんして決まるか、即ちその操作条件依存性（温度、反応時間、バイオマス種類、反応器形式など）に対する知見が必要である。本研究では、特に生成ガス成分に着目し、稲わら、葦などの草本系を主対象とし、対照系としてスギなど木本バイオマスを含めた合計5種について、水蒸気をガス化剤とした小規模の実験装置（バイオマス供給量2g/分）でのガス化試験を実施した。

2. 実験バイオマス原料の特性

2.1 バイオマスサンプルの採取状況

本研究では、稲わら、麦わら、葦および剪定枝の4サンプルを長崎県内で採取し、あわせて企業より提供されたスギのおが粉を、ガス化実験用として供試した。各バイオマスサンプルの採取状況は次の通りである。

稲わらは、長崎県諫早市で栽培された「ヒノヒカリ」の稲刈り時に、稲穂を脱穀したのち、機械でせん断した茎と葉の部分を採用した。また麦わらは、長崎県農林部農林技術開発センターの協力を得て、そこで栽培された「ニシノホシ」の麦穂を脱穀したのち、麦わら状態で保存されていたものを提供いただいた。葦のサンプルは、同施設隣接の諫早干拓調

*1 総合情報学部 総合情報学科 講師

*2 新技術創成研究所 特命教授

整池に自生しているものを刈り取った。剪定枝については、道路沿整備の際に発生したものを回収した。これらのサンプルは相当量の水分を含むため、本学敷地内で約1ヵ月の天日乾燥を行った。そののち手持ちのミルミキサーで粉碎し、篩分けして300 μ 以下の部分を、以下の元素分析、発熱量分析の試料とした。

2.2 サンプルの元素分析および熱量分析

ガス化実験に用いるサンプルの元素分析(C, H, N, O, S)を行った。分析には、長崎県窯業技術センターの元素分析計を用いた。各サンプルの3回の分析結果の平均を表1に示す。この値をガス化実験結果の解析に用いた。硫黄(S)分については、本方式では検出感度が低い。

熱量(発熱量)の分析には、本学の燃研式ボンベ型熱量計を用いた。分析用サンプルは元素分析と同様の前処理(水分除去)を行った。結果(3回の分析結果の平均)を表1に示す。なお、本値は定容の発熱量であり、またSO₄, NO₃生成による補正はしていない。

2.3 バイオマスの分析法と結果評価の留意点

バイオマスの工業分析、元素分析、発熱量についてのJIS規格はなく、石炭の手法が用いられることが多い。実際バイオマスの計測値は、元素分析

(ultimate analysis) 以外は、定義であり参考値に過ぎないともいえ、特に重要な項目については、最初は、複数の分析手法また複数の機関での測定を行い、文献などの公表値と対比しながらプロセスに応じて解析・集積していく事が不可欠である。以下に留意事項の一部をまとめる。

- ①元素分析；一般的な燃焼法によるC, H, N元素分析装置では、Oは分析せず、差引きとなる。また微量のSは検出できないことがある。JISには、C, H, Nについてはこの方法が規定されている(M8819)が、S分は燃焼吸収イオンクロマト法(M8813)などを用いることになっている。
- ②灰分の組成分析；一般的には酸溶解-ICP法が使用されるがClは一般には測定できない(全Clを燃焼吸収イオンクロマト法で計測する)。一方、X線蛍光分析法は、正確な定量には不十分であり、かつNa以下の原子量の元素(Be, B, F等)は分析できない。
- ③灰の融点；JIS, ASTMでは軟化点、融点、溶流点などが規定されている。実際には、灰分の熱挙動は、定義されるこのような単純な数値で示されるようなものではなく複雑である。
- ④工業分析の灰分量；バイオマス灰の場合、低温度で揮散するものが多く、灰化温度により大きくかわる。また木質は、灰分量が1%前後と極めて少ないので、評価は難しいように思われる。

表1 元素分析結果 (dry base)

	N	C	H	S	O	灰分	平均熱量
	(%)						(kJ/kg)
スギ	0.05	48.88	8.79	0.05	44.59	0.7	18.43
稲わら	0.84	37.24	4.88	0.00	33.43	23.60	14.62
麦わら	0.36	36.04	4.79	0.00	40.72	18.10	13.93
葎	3.99	40.2	5.2	0.00	35.57	14.00	14.95
剪定枝	3.36	46.67	5.98	0.00	36.39	7.00	18.44

表2 既往の発熱量の関係式と実測値の比較 単位は kcal/kg (dry base)

	スギ	稲わら	麦わら	葦	剪定枝
実測値	4,410	3,498	3,322	3,576	4,411
(1)式での計算値	4,033	3,256	2,816	3,514	4,270
計算値/実測値	0.91	0.93	0.84	0.98	0.96
(2)式での計算値	5,614	3,671	3,321	3,696	4,721
計算値/実測値	1.04	1.05	0.997	1.10	1.07

⑤発熱量；一般のボンブ燃焼法で測定されるのは高位・定容の発熱量であり、通常プロセス設計に使用される定圧（即ちエンタルピー）・低位の値にするには換算が必要である。また、JISにはN,S分の寄与（高温高压の酸素燃焼・凝縮なので、Sは硫酸になり、硝酸も生じる）について補正法が規定されている。

発熱量についてはバイオマスの熱利用のための最も重要な指標である。特に電力利用の場合、直接発電効率に影響するから、発電効率を保証した場合など、数%の差でも重大である。前述のように、石炭などの燃料についてはJISにはその分析法が詳細に規定してある。ここでは、元素分析値との関係につき考察する。

石炭の場合、古くから下記（1）式が用いられる。実測値との誤差は±2%、瀝青炭に限れば、±1%と非常によく対応する（逆に、実際の分析値と計算値が合致していればそれは元素分析、発熱量とも妥当な値ということになる）。都市ごみを含め、バイオマスの場合、この式から離れるので、（2）、（3）式を含め、いろいろな関係式が提案されている。

- (1) Dulong の式；酸素はすべて H₂O の形

$$Hh = 81C + 342.5(H-0/8) + 22.5S$$
- (2) Steuer の式；酸素は半分が H₂O、残りが CO の形

$$Hh = 81(C-3/8 \times O) + 57 \times 3/8 \times O + 342.5(H-(1/16 \times O)) + 22.5S$$
- (3) Scheurer-Kestner の式；酸素は全て CO の形

$$Hh = 81(C-3/4 \times O) + 342.5H + 22.5S + 57 \times 3/4 \times O$$

ここで、Hh は、高位発熱量 (kcal/kg)、81、342.5、22.5 は、それぞれ、C, H, S(燃焼性)の重量1%当たりの発熱量 (kcal/kg) である。

今回分析した5種のバイオマスについて、発熱量、および元素分析の値を用いて、（1）式、および（2）式の適合性について検討した。

表2に結果を示す。いずれも（1）式では実測値より低く、（2）式では高くなっている。従ってバイオマス中の酸素の結合状況が、（1）式と（2）式の間の場合にあるのであろう。いずれにせよ、歴青炭の場合の±1%の誤差には遠く及ばない。

3. 基礎実験装置でのガス化試験

3.1 実験方法

本学では、バイオマス供給量が数g/分の小型電気炉加熱方式の反応器を用いて、対象バイオマスのガス化特性を評価している¹⁾。反応管は SUS 製内径 54 mm であり、水蒸気をガス化剤として、スギ、稲わら、麦わら、葦、剪定枝の5種を対象に実施した。

試験装置の概略を図1に示す。試験の設定条件は下記の通りである。

- ・ 試料：バイオマス5種（詳細は前項参照）
- ・ ガス化温度：800℃、900℃、1000℃
- ・ 供給バイオマス量：2g/分
- ・ 反応水量：2g/分
- ・ N₂（バイオマスカリヤ）供給量：1L/分
- ・ 試験時間：30分

バーナーの火炎確認ののち5分、15分、25分経過後の3回、生成ガスをテドラーバックに採取し、その組成をガスクロマトグラフによって分析した。また、試験終了時の炉内に残留するチャーの性状調査の為、30分の試験終了後、直ちにバイオマスと水蒸気の供給を停止するとともに、降温を開始することとした。

各供給バイオマスの粒径は以下の通りとした。

スギについては、原料おが粉をそのまま供給した。約100gを篩により分級・秤量を行って調査した結果、その粒径は、2mm以上 0.5%、2mm~1mm 13.9%、1mm~600 μ 31.6%、600 μ ~300 μ 37.4%、300 μ 以下 19.4% (合計100%)であった。稲わらについては、供給の容易さも考慮して、ミルミキサーで粉碎し、篩分けして300 μ ~600 μ のものを用いた。

麦わらについても同様の粒度と考えたが、麦わらは稲わらと異なりミルミキサーでは細かくすることが困難で (特に1mm以上のものの切断は難しい)、サンプル量確保のため、今回は篩分けして300 μ から1mmのものを用いた。葎の場合、粉碎によって細くなり易いが、フィーダーでの供給の円滑性を考慮して600 μ m~1mmのものを用いた。剪定枝の場合には、粒径が大きなものとは細かなものに分離しやすく、これらを適度に混ぜ合わせた300 μ m~1mmのものを用いて実験を行った。

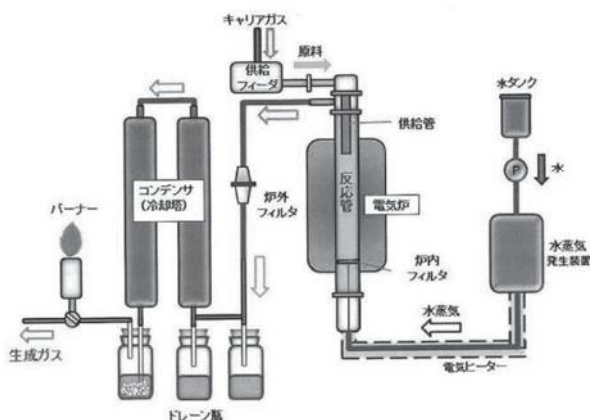
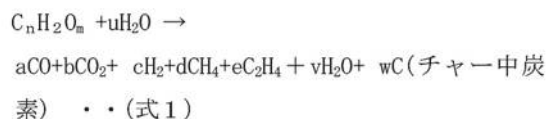


図1 試験装置の概略図

3.2 基礎実験装置でのガス化試験結果

バイオマスは高温場に投入された場合、原料バイオマスの揮発分の気化終了後、固定炭素分と灰分として残されたチャーは、雰囲気温度まで上昇して、炭素分はCO, H₂などのガスに転換する(水性ガス化反応)。この水性ガス化反応は遅く、チャーは残分となりやすい²⁾。本実験により得られた結果を用いて、C, Hの物質収支から最終的に下記のような総括反応式で整理した。



計算手順の概要は下記のとおりである。

1. Cのバランスから生成ガス流量(水蒸気を除く)を計算する。
2. この生成ガス量を用いてHバランスから、出口の水蒸気量を計算する。
3. それを用いて、O(酸素)のバランスを検討する(100%に近ければ、良好なバランスと言える)

具体的には、下記のようなバイオマス物性値、ガス化実験での測定値を用いた。

入力(インプット)

- ・原料バイオマス性状; 水分・灰分(示差熱分析による)、及び元素分析値(C, H, O, N, S)
- ・操作条件; バイオマス供給量(gまたはg/分)、反応水供給量(gまたはg/分)およびN₂流量(N₂流量は実際には計算に使わない)
- ・生成ガス成分(ガスクロマトグラフ分析値、ドライベース)
- ・試験後のチャー量、及びその未燃分値(示差熱分析による)

出力(アウトプット)

- ・各物質のバランス; 入口(バイオマス、水)と出口(ガス、水蒸気、未燃C)の各重量
- ・化学反応式; 上記(1)式の各値(バイオマス1モルに対する各化合物のモル数)

なお、今回の計算ではC, H, Oのみでの計算であり、N, S 分の誤差はある（例えば、出口生成ガス中にはNH₃のH分などが存在するが、これは今回の場合1~2%以下で一応無視した）。

各バイオマスについて、バイオマス 1 モルに対する生成ガス中の各成分のモル数、および未燃炭素モ

ル数を整理して、図2に示す。

生成ガス組成および、解放後の内部フィルター上のチャーの状況について、この5種（スギ、稲わら、麦わら、葦、剪定枝）での結果を整理すると下記の通りである。

生成ガス中の主要な成分はH₂、CO、CO₂、CH₄、C₂H₄

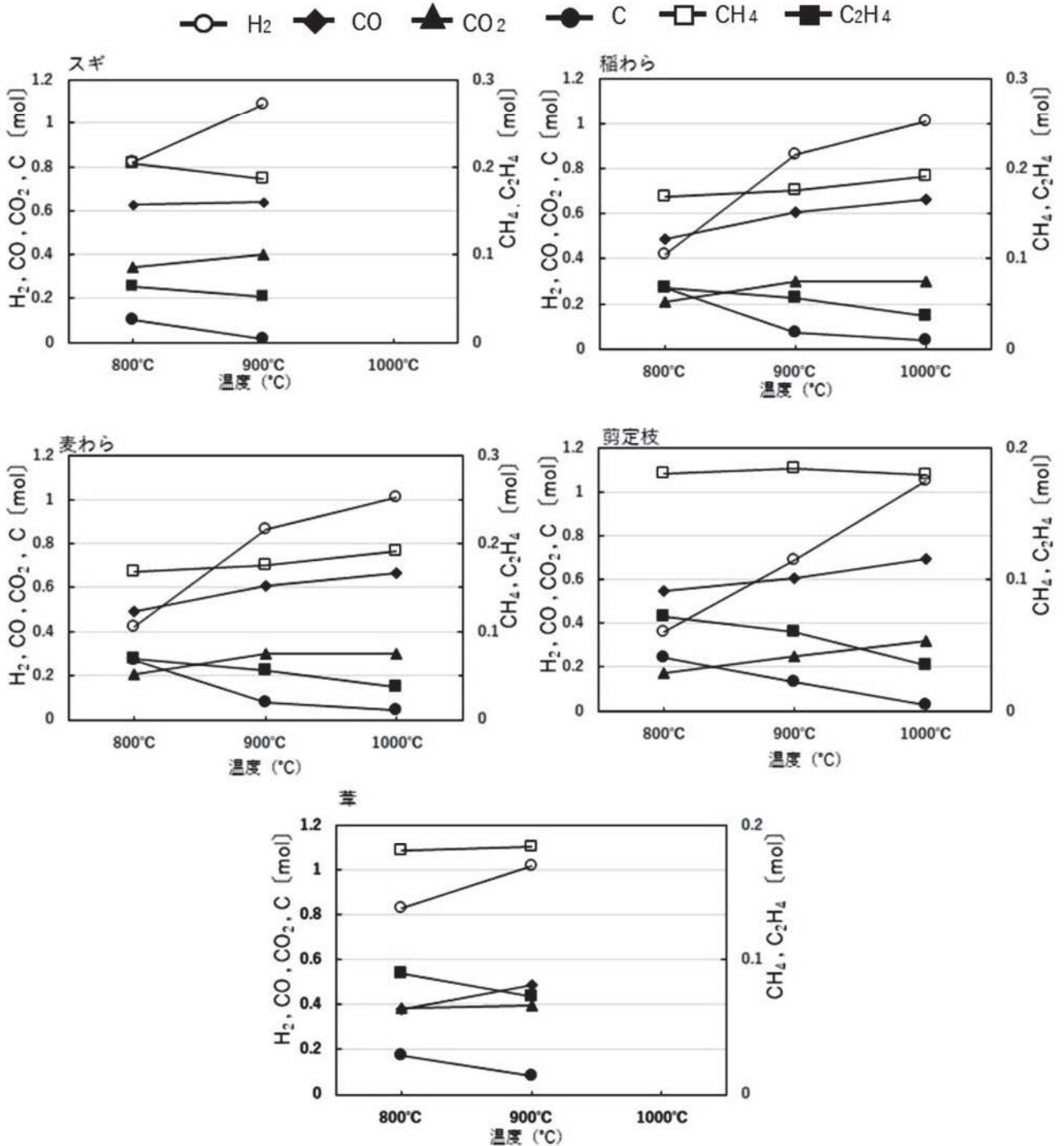


図2 生成ガス中成分のモル数（供給バイオマス 1 モルあたり）

であるが、化学反応式からすると、供給バイオマス 1 モルに対して、稲わら、麦わら、葦の反応 H_2O 量は、スギより少ない (900°C で 0.2~0.3 モル、スギ 0.57 モル)。 CH_4 については、いずれのバイオマス、いずれの温度でも、0.15~0.20 モルである。 C_2H_4 については、高温になるほど減少するが、バイオマスによらない。800°C で 0.07、900°C で 0.05~0.06、1000°C で 0.03~0.04 モルである。

CH_4 については従来データ (内部フィルターが下部にあり、粒径が今回より小の場合) と同一レベルであるが、ガスの反応時間が従来の試験より短いためか 900°C 以上での C_2H_4 はやや多い。また H_2 , CO , CO_2 の状況はおおむね従来のデータと大差がないように思われる。

解体後の内部フィルター上のチャーの状況はバイオマス毎に異なる。稲わら、麦わらの場合、高温になると未燃分が少なくなる効果と、灰の焼結性・溶解性が高くなる効果で塊状となった。稲わら、麦わらの場合とも 900°C では手で簡単に壊せる緩やかな塊であるが、1000°C では未燃分が殆ど 0 に近くかなり固い塊となり、特に麦わらのチャーは半溶解状態である。日田スギのチャーは、800°C でもやや塊になる傾向があるが、その結合は弱く、900°C ではごく微量となるため状況は判明しがたい。また葦のチャーは、堆積しているだけで塊状にはなっていない。剪定枝のチャーは塊状にはなっていないが、他と比べると粒子は硬く、原料の形状を残しているものが多かった。

4. 結言

稲わら、葦など 5 種のバイオマスを対象に、実際に小型実験装置でガス化試験を実施し、生成ガス組成、未燃炭素量などにつき有用な知見を得た。

実際のプラントでは、バイオマス粒子の温度履歴など諸操作因子が関連し、ガス化の反応、また灰分の挙動も複雑である。ガス化炉設計の基礎資料として、今後のバイオマスガス化技術開発の参考・一助となれば幸いである。

引用文献

(1) 村上、宮城、坂井「バイオマスの高カロリーガス化

に関する基礎研究」、長崎総合科学大学工学研究センター所報、第 19 号、45~48 頁 (2005)
 (2) (社) 日本エネルギー学会編「バイオマスハンドブック」第 2 版、88 頁 (2009)