

湿潤バイオマスの水熱ガス化と無機生成物の表面分析

(新菱冷熱工業株式会社) 奥山 遥*, 近都州 彦, 前田 幸輝
(広島大学) 松村 幸彦

[1] 緒言

湿潤バイオマスは含水率の高さから、バイオマスボイラ等の燃料とする際は乾燥処理にかかるエネルギーが大きいことが問題となっている。そこで、湿潤バイオマスを乾燥処理することなく可燃性ガスに変換できる水熱ガス化技術が注目されている。しかし、バイオマスを水熱ガス化すると、タールや無機固形物が副反応物として生成して配管内に堆積し、配管閉塞を引き起こす恐れがある。水熱ガス化過程で生成する無機固形物はバイオマスが含有する灰分由来の成分で、ガス化反応の進行にともない、その生成量は増加することが予想されるが、特性は原料種によって異なると考えられる。よって、固形物の性質を分析することは、水熱ガス化の連続運転を可能にするために不可欠である。本報告では、抹茶をバイオマス原料として抹茶濃度や運転時間の異なる条件で水熱ガス化試験を実施し、得られた固形物の生成量と表面分析結果について報告する。なお、すべての実験は無触媒条件で行った。

[2] 実験操作

装置フローを Fig.1 に、実験条件を Table 1 にそれぞれ示す。純水を高圧ポンプで送水して圧力 25 MPa で安定させ、反応器内の水温が 600 °C で安定するまで予熱運転した。予熱後、純水から抹茶溶液に切替え、実験運転を開始した。運転時間経過後、純水供給に切替えて流量をおよそ半分以下に下げ、装置の冷却を行った。水温が 300 °C を下回ったらポンプを停止し、一晩自然冷却した。その後、圧力が大気圧に戻ったことを確認してから流量 30 mL/min 以上で純水を流し、valve B を開放して配管内の堆積物を回収した。このとき、堆積物が valve B から流出し始めたときの時間から排水の流出体積を求め、予熱器、反応器、冷却器の容積（それぞれ 28, 58, 54 mL）と比較し、堆積場所を推定した。

さらに、回収した堆積物を減圧濾過して自然乾燥した後、走査型電子顕微鏡（SEM）で表面観察および元素分

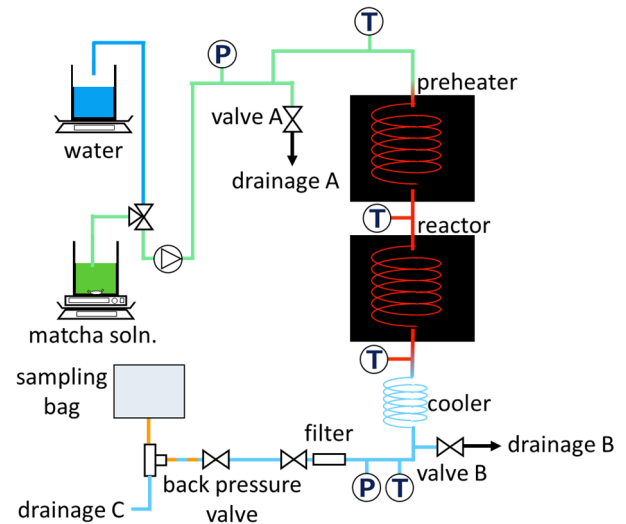


Fig.1 Experimental apparatus

Table 1 Experimental conditions of SCWG

No.	Temp. [°C]	Press. [MPa]	F.R. [mL/min]	Conc. [wt%]	Time [min]
1	600	25	10	0.1	360
2	600	25	10	0.2	360
3	600	25	10	0.5	360
4	600	25	10	0.5	180
5	600	25	10	0.5	540

析を行った。また、一部の堆積物について赤外分光法（infrared spectroscopy, IR）により堆積物の同定を行った。

[3] 結果と考察

実験装置の冷却後、流量 30 mL/min 以上で純水を流すと堆積物が流出するまでおよそ 170 s であり、排水体積は No.2~4 において 124 ~ 129 mL と求められた。また、堆積物は流出し始めて約 5 s で valve B からほぼ全量排出し、乾燥後の堆積物は灰色であった。Fig.2 に各実験条件で回収した堆積物質量を示す。

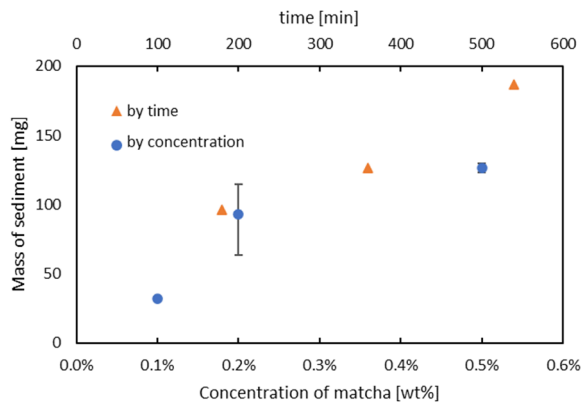


Fig.2 Mass of sediment

堆積物は濃度が高いほど、運転時間が長いほど多く回収された。SEM 観察により、回収された粒子の中には直径数百 μm の粒子が存在することが分かった。これは、原料である抹茶粒子の十倍以上の大きさである。Fig.3 に回収した固形物の SEM-EDS マッピングを示す。粒子の形はフレーク状と球形の粒子から構成されており、大部分がフレーク状の粒子であった。EDS マッピングから、球形の粒子は C 原子で、フレーク状の固形物は O, Ca, P で構成されていることが分かった。さらに IR 測定を行った結果、リン酸カルシウムのスペクトルと相似しており、フレーク状の固形物はリン酸カルシウムであると同定した。

以上の結果より、堆積物が流出し始めるまでの排水体積が、冷却器、反応器容積の合計である 112 mL よりも大きいことから、堆積場所は予熱器と推定できる。そのため、堆積物であるリン酸カルシウムは温度変化の激しい予熱器で析出し、堆積すると思われる。このとき、堆積物の析出量は運転時間、濃度に比例することは明白であり、実験結果でも比例の傾向を示している。なお、有機物は反応にともないガス化が進行するが、超臨界水中に溶解込んでいた一部の未反応のタールが冷却過程で球形に固化し、無機物とともに堆積したため、球形の粒子が観察されたと考えられる。

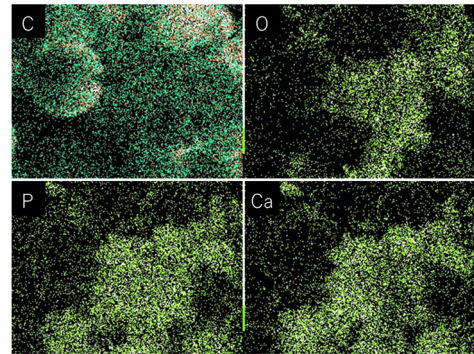
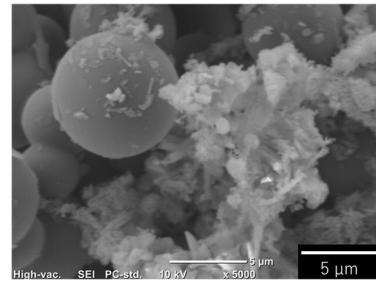


Fig.3 SEM-EDS mapping of sediment

[4] 結言

以上より、抹茶の水熱ガス化で回収される堆積物は、抹茶濃度が高くなるほど、また運転時間が長いほど回収量は増加し、その組成から堆積物はリン酸カルシウムであることがわかった。