

# 学 位 論 文 の 要 旨

## 論 文 名

バイオマス廃棄物の低温熱分解による燃料ガスと肥料製造に関する研究

Study on low temperature pyrolysis of biomass waste to produce fuel gas and fertilizer

氏名 金子 啓一 印

地球温暖化を防止し低炭素社会実現のためバイオマス廃棄物の利用が期待されている。本研究では、高効率で経済性を有するバイオマス廃棄物ガス化プロセス開発のための検討を行った。

第 1 章では我が国における産業廃棄物およびバイオマス廃棄物の現状を概説するとともに、利用技術の一つであるガス化技術の実用化に対する開発課題を纏めた。

バイオマス廃棄物の一つである木質系バイオマスには、製材工場や建設解体で排出されるスギ、ヒノキを原料とした廃材が多い。一般的には、ストーカー方式や流動層方式の燃焼炉で蒸気を発生させ、蒸気タービンでの発電が主流となっている。発電効率は数%から 19%程度である。一方、畜産廃棄物は、日本の産業廃棄物排出量として 2 番目に多く、ほとんどが堆肥化処理されている。しかしながら、余剰堆肥による過剰施肥や堆積による地下水汚染等の問題を引き起こしており、適切な処理法の開発が望まれている。群馬県においても年間 70 万トンもの余剰堆肥が存在し、その有効活用が喫緊の課題となっている。

バイオマスのガス化技術は高効率な利用技術として注目され、国内外で多くの開発が行われている。一般に水分含有率が高く、発熱量が低いため、バイオマスを高効率にガス化するためには、ガス化温度を出来るだけ低温にして冷ガス効率を向上させる必要がある。但し、低温下では重質炭化水素であるタール状物質が多く発生するため、ガス化炉後段での付着、閉塞トラブルが生じる。そこで、タール分解触媒による検討がなされているが、安価で高活性な触媒開発が重要課題となっている。群馬大学では褐炭に Ni を担持した安価なタール分解触媒を既に開発し、600°C程度の低温ガス化を実現しているが、実用化のためには更なる低温化が望まれる。一方、ガス化プロセスの経済性向上のためには、ガス化残渣の高付加価値化技術が有効である。例えば、鶏糞には、肥料成分のリン、カリが豊富であり、化成肥料原料として利用可能となれば飛躍的に経済性が向上される。ところが、高温処理された鶏糞灰や残渣中には酸化カルシウムが多く含まれるため、化成肥料としてはアルカリ度が強すぎる問題があり、ここでも低温化技術が必要となる。

第2章では、Ni担持褐炭触媒の高活性化を目的として、より低温化させるための触媒担持条件を検討した。試料としてヒノキを使用した。褐炭が含有する含酸素官能基、特にカルボキシル基のプロトンにNiをイオン交換して担持することによって、褐炭チャー中にNiを高分散させることが出来、タールの低温分解が可能であることが報告されている。但し、この担持方法ではNi担持量はカルボキシル基量に依存するため、Ni担持量を任意に増加させることが出来ない。これまで、Ni担持量は9wt%程度が最大であった。褐炭は低炭化度の石炭であり、もともと細孔構造が発達している。そこで、Ni担持量を増加させて高活性化を図るため、イオン交換と同時に褐炭の細孔内への含浸担持を検討した。イオン交換・含浸同時担持法によって8.6~27wt%のNi担持褐炭触媒を調整し、タール分解活性、水蒸気改質活性、Ni触媒の化学的・物理的特性を検討した。

その結果、20%のNi担持褐炭チャーの活性が最も高く、400℃という極めて低い温度でも、タール状物質を効率よく分解し、触媒活性の無い川砂の場合と比較して3.8倍のガス収量を得た。また、水蒸気を添加することによってガス収率は更に増加した。すなわち、本担持法によって、400℃というこれまで類を見ない低温下で炭化水素の水蒸気改質反応を促進できる高活性触媒を調整することが出来た。Ni担持褐炭チャーのXRD分析および電子顕微鏡観察を行ったところ、400℃から500℃で焼処理した試料中には平均粒子サイズ5nmの金属微粒子Niが確認され、炭素担体高分散Ni触媒が調整できることが分かった。Niは最終的には褐炭触媒から回収され、Ni微粒子材料として生産することが出来る。木質系バイオマスの低温ガス化によるエネルギーとNi微粒子併産プロセスの開発が可能である。

第3章では、ガス化プロセスの経済性を向上させるため、畜産廃棄物の鶏糞をガス化した際に回収される残渣（鶏糞灰および鶏糞チャー）の化成肥料への利用を検討した。

肥料としての特性を検討するため、キルンタイプの日量1トンの低温炭化・灰化炉を用いて、鶏糞を低温ガス化してガス化残渣を回収した。鶏糞中のリン、カリウム、カルシウムなどの金属類のガス化過程での挙動を検討したところ、それらの金属のほとんどがガス化残渣中に残留し濃縮されることが分かった。ガス化残渣を用いてコマツナの栽培試験を行った。その結果、通常の化成肥料を用いた結果と比較して、同等或いは若干の収量増加が認められ、鶏糞残渣が化成肥料として利用できることが分かった。これまで鶏糞は堆肥としての利用がほとんどであったが、本検討により化成肥料としての利用が可能となる。今後、鶏糞の低温ガス化によるエネルギーと化成肥料併産プロセスの開発が重要となる。

第4章では、第2章のヒノキからのエネルギー・Ni微粒子併産プロセス及び第3章の鶏糞からのエネルギー・化成肥料原料併産プロセスを実用規模の日量100トンで検討し、経済性試算のシミュレーションを提案した。その結果、本低温ガス化プロセスは通常のプラントの投資回収年数（7~10年）よりも短期間に投資回収できる可能性が見出された。

第5章は全体の総括である。

# Study on low temperature pyrolysis of biomass waste to produce fuel gas and fertilizer

Keiichi Kaneko

Biomass waste is expected to be used to prevent global warming and realize a low carbon society. In this thesis, high efficiency and economical biomass waste gasification process has been developed.

Chapter 1 outlines the current status of industrial and biomass wastes in Japan and summarizes the development issues of the waste gasification technologies for practical application.

Woody biomass waste such as cedar and cypress is one of major biomass wastes, which is released at sawmills and construction demolition. This is generally utilized by the combustion in a stoker type or fluidized bed type combustion furnace to generate electricity by a steam turbine. The power generation efficiency is about several% to about 19%. In contrast, livestock waste which is the second largest amount of industrial wastes in Japan is mostly composted, however the large amount of the composted biomass causes the problems such as excess fertilization and groundwater contamination. Therefore, the development of an appropriate treatment method of the waste is desired. In Gunma prefecture, there are surplus compost as much as 700,000 tons per year, and its effective utilization is an urgent issue.

Biomass gasification technology has attracted attention as a highly efficient utilization technology and has been developed all over the world. The highly efficient gasification of the biomass waste needs lower gasification temperature because the waste biomass shows high moisture content and low heating value, however the gasification at low temperature produces heavy hydrocarbon tar which causes a severe operation problems such as the plugging of lines, filters. Therefore, the development of low cost and highly active catalysts to decompose tar is an important subject. Gunma University has already developed an inexpensive tar decomposition catalyst such as the Ni loaded brown coal (NLBC) which could decomposed the tar at 600°C, however the gasification at lower temperature (below 600°C) should be performed for the practical application. On the other hand, the production of highly valuable materials from gasification residue is effective to improve the economic efficiency of the gasification process. For example, poultry manure contains a large amount of fertilizer components such as phosphorus and potassium, however the ash

treated at higher temperature is mainly composed of calcium oxide which shows too strong alkalinity to use as chemical fertilizer. Therefore low temperature gasification should be needed in the case of the production of fertilizer.

In Chapter 2, the preparation conditions of NLBC were studied to reduce the gasification temperature. Cypress was used as a biomass sample. It has been reported that Ni can be highly dispersed in brown coal char by ion exchange of Ni ion and proton in the oxygen functional groups of brown coal and the prepared NLBC showed high activity for the tar decomposition, however the amount of Ni is limited by the amount of carboxyl group in the ion exchange method (The maximum Ni loading amount was about 9 wt%). In this chapter, the combination of ion exchange and impregnation methods was studied to increase the loading amount of Ni on brown coal char. The amount of loaded Ni by using ion exchange and impregnation method was from 8.6 to 27 wt%. The tar decomposition activity and the chemical and physical properties of the Ni catalyst were examined.

The 20% NLBC char showed the highest activity for the tar decomposition even at an extremely low temperature of 400°C. The gas yield of the 20wt% NLBC catalyst was 3.8 times larger than that of inert sand. In addition, the gas yield was further increased by introducing steam. XRD analysis and electron microscopic observation of the NLBC char prepared at 400°C and 500°C revealed that Ni particle having an average particle size of 5 nm were finely dispersed in the char matrix. Ni fine particles could be recovered from NLBC by a combustion. Therefore the co-production of energy and function material such as Ni fine particles could be achieved by low temperature gasification of woody biomass.

In Chapter 3, the utilization of the residue from poultry manure gasification for chemical fertilizer was studied to improve the economic efficiency of the gasification process.

The gasifying residues of poultry manure were recovered by using a low temperature carbonizing/ashing kiln type possessing the capacity about 1 ton/day. The investigation of the behavior of metals such as phosphorus, potassium and calcium in poultry manure during the gasification process revealed that most of these metals were concentrated in the gasification residue. The cultivation test of Komatsuna was carried out using the gasification residue. The yield of Komatsuna using the residue was the same or a slight increase compared with that using a conventional chemical fertilizer. This result indicates that the gasification residue from poultry manure could be used as a fertilizer.

Chapter 4 showed the simulation of cost efficiency in two cases such as the co-production process of energy and Ni particles from cypress in Chapter 2 and the co-production process of energy and fertilizer from poultry manure in Chapter 3 at a practical scale of 100 ton/day. The simulation revealed that the low temperature gasification process could recover the investment in a shorter period than conventional plants.

Chapter 5 concludes the works in this thesis.