

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

金子 啓一

所属 株式会社キンセイ産業
役職 常務取締役
住所 群馬県高崎市矢中町 788
電話 027-346-2161
FAX 027-346-5476

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

【要 旨】

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、ほとんどが堆肥化处理されている。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

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.

目次

要旨	I
第1章 緒論	
1-1 本研究の背景	2
1-2 日本における産業廃棄物	2
1-2-1 木質系バイオマス	3
1-2-2 畜産バイオマス	5
1-3 バイオマスの利用技術	7
1-3-1 直接燃焼技術	7
1-3-2 ガス化技術	9
1-3-2-1 タール改質触媒	14
1-4 低温ガス化による燃料ガス/機能性材料併産プロセス	14
参考文献	19
第2章 バイオマス廃棄物からの燃料ガス製造	
2-1 緒言	23
2-2 実験	23
2-2-1 試料	23
2-2-2 Ni 担持 LY 炭触媒の調製方法	24
2-2-2-1 Ni 担持液の作製	24
2-2-2-2 イオン交換法による LY 炭への Ni の担持	24
2-2-2-3 含浸法による LY 炭への Ni の担持	24
2-2-2-4 Ni 担持量の測定	24
2-2-3 タール改質実験の方法	25
2-2-4 分析	27
2-2-4-1 ガス分析	27
2-2-4-2 水溶性タールの分析	27
2-2-4-3 炭素収支の算出	28
2-2-4-4 XRD 分析	28
2-3 結果と考察	29
2-3-1 LY-Ni 触媒を用いたヒノキ熱分解/ガス化実験	29
2-3-1-1 Ni 担持量の影響	29
2-3-1-2 タール改質温度の影響	31
2-3-1-3 水蒸気添加効果	33

2-3-2	Ni 触媒の分散性	34
2-4	結言	38
	参考文献	38
第3章 鶏糞のガス化残渣物の肥料利用		
3-1	緒言	41
3-2	実験	41
3-2-1	試料	41
3-2-2	触媒	42
3-2-3	実験方法	43
3-2-3-1	熱重量分析試験	43
3-2-3-2	鶏糞コンポストの熱分解/ガス化試験	43
3-2-4	分析方法	44
3-2-4-1	ガス分析	44
3-2-4-2	XRD 分析	45
3-2-5	コマツナ生育試験	45
3-3	結果と考察	48
3-3-1	鶏糞の熱重量分析	48
3-3-2	鶏糞の熱分解/ガス化特性	49
3-3-3	鶏糞の熱分解/ガス化残渣の特性	51
3-3-4	鶏糞ガス化残渣物の肥料効果	53
3-4	結言	58
	参考文献	58
第4章 経済性試算		
4-1	緒言	60
4-2	低温ガス化プロセス	60
4-3	事業モデルと計算条件	61
4-3-1	バイオマスの条件設定	63
4-3-2	経済性試算の条件設定	65
4-4	結果と考察	68
4-4-1	ヒノキにおける投資回収年数	68
4-4-2	鶏糞における投資回収年数	71
4-5	結言	74

業績リスト

謝辞

第 1 章

緒 論

1-1 本研究の背景

近年、温室効果ガスである二酸化炭素の排出量増加に伴う地球温暖化が深刻化しており、世界各国で二酸化炭素排出量を削減するための取り組みがなされている。世界における二酸化炭素の排出量は、324 億トンであり[1]、温暖化ガスとしては、エネルギー起源といわれる石炭や天然ガスによる火力発電所から発生する二酸化炭素が 230 億トンと大きな割合を占めている。日本の二酸化炭素排出量は約 12 億トンであり、世界排出総量の 3.7%である[1]。エネルギー産業起源の二酸化炭素はその内 42%と一番多く、続いて、産業部門、輸送部門の順である[2]。エネルギー転換部門で排出される二酸化炭素は、石炭や天然ガスによる火力発電所由来、すなわちエネルギー起源二酸化炭素である。このエネルギー起源二酸化炭素を削減することができれば、地球温暖化抑制へ大きく貢献することができる。そのひとつの手段として、カーボンニュートラルかつ未利用であるバイオマス廃棄物をエネルギー源として利用し、低炭素社会を形成することが挙げられる。バイオマス廃棄物のエネルギーポテンシャルは世界全体で年間 45EJ であり、世界の年間エネルギー消費量は約 410EJ のため[3]、その約 10%に相当する。このバイオマスにより、二酸化炭素の排出量を 23 億トン削減することができ、これは世界の二酸化炭素排出量の 7%に相当する。

本研究では、低炭素社会実現し地球温暖化を防止するために、高効率で経済性を有するバイオマス廃棄物のガス化プロセスの開発に関する検討を行った。

1-2 日本における産業廃棄物

日本では、廃棄物処理に関して、公害防止の観点から、法律で厳しく管理されている。廃棄物の処理及び清掃に関する法律、通称、廃掃法である。この中で、廃棄物は大きく産業廃棄物と一般廃棄物とに分けられている。産業廃棄物は更に 20 種に分けられ、木くず、紙屑、汚泥、廃プラスチック類などの項目により管理されている。排出量順に見ると、汚泥、動物のふん尿となっている。

循環型社会形成を狙い 3R、リデュース、リユース、リサイクルの順番で、廃棄物の削減、再使用、再利用が取り組まれている。

水分が多い泥状であれば汚泥となり、エネルギーとして使用できる汚泥と無機物の土砂のようなものも含まれている。下水処理場から排出される脱水汚泥などは有機物を含むためエネルギーとして使用することも期待される。動物のふん尿は、畜種によって排出形態がある程度決まっており、比較的利用しやすい。木くずは、剪定枝や間伐材などの生木を含む場合は水分も多い。汚泥、動物のふん尿、木くずは有機物を含むため、カーボンニュートラルに向けたエネルギー利用に期待されているが、水分を多く含むこともあり、エネルギーとしては未利用分が多いことは課題である。

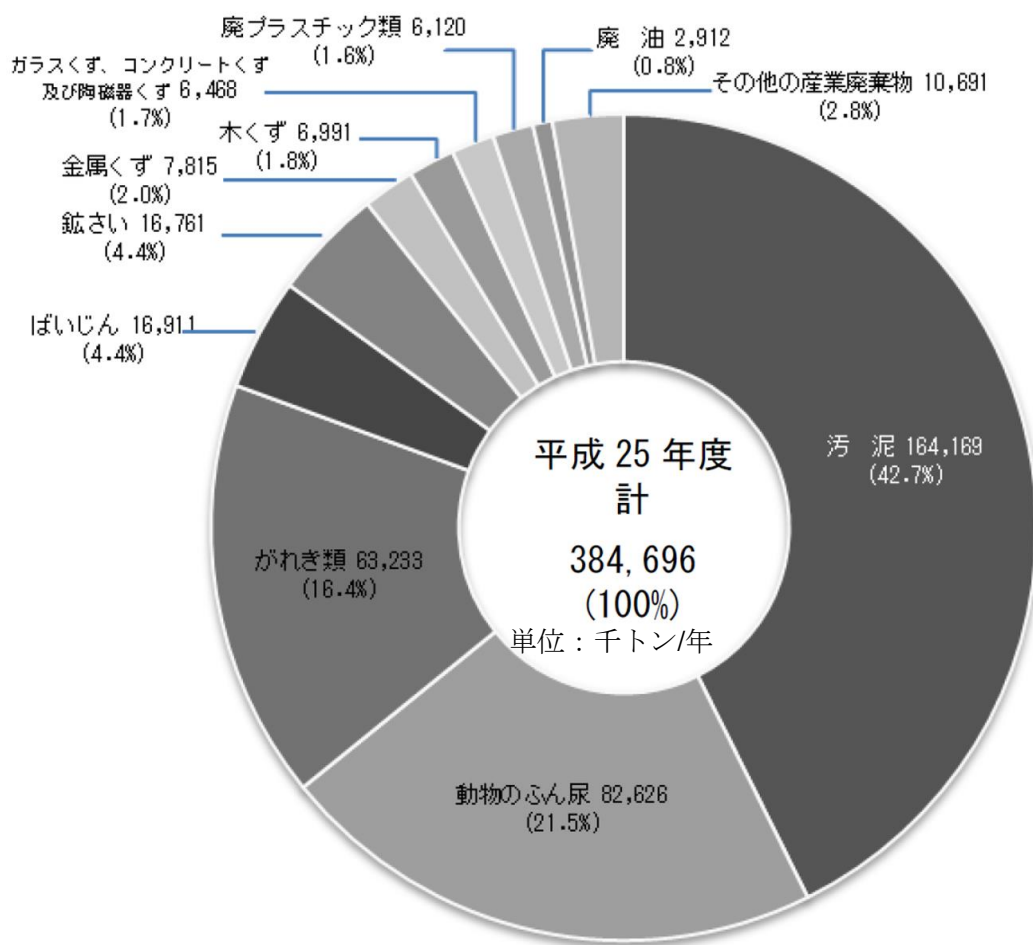


Fig. 1-1 環境省：産業廃棄物の排出・処理状況（平成 25 年度実績） [4]

1-2-1 木質系バイオマス

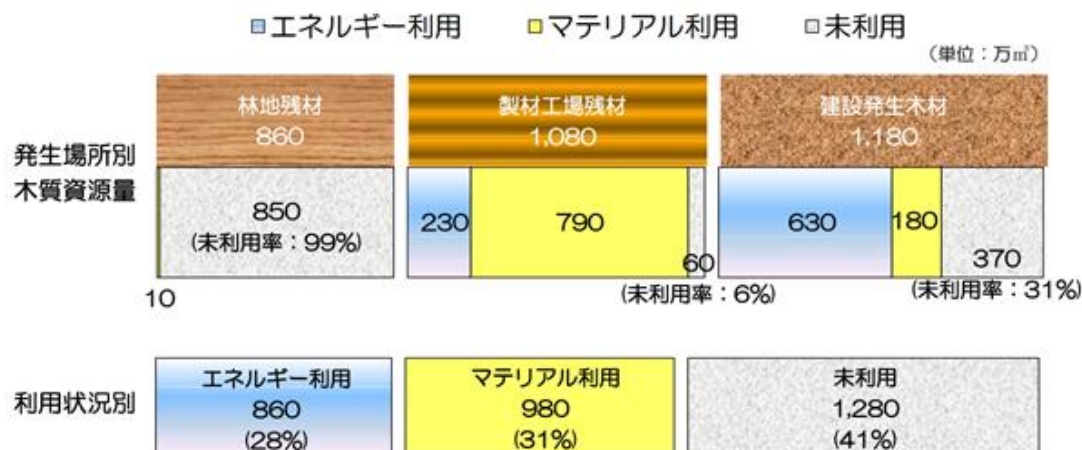
産業廃棄物として、排出されている木くずは、廃棄物系バイオマスの一つである。木くずは年間約 700 万トン排出されている。Fig. 1-1 に示す通り、産業廃棄物の排出量全体からすれば 1.8% であるので、それほど大きくはないが、水分の極めて多い汚泥や動物のふん尿と比較して、エネルギー回収が容易であるという特長を有する。また、がれき類、ばいじん等の無機物はそもそもエネルギー源になり得ない。廃プラスチック類、廃油は化石資源由来であり、それゆえ、地球温暖化対策としてカーボンニュートラルな廃棄物系バイオマスの中で、エネルギー源として注目されているのは、木質系バイオマスである。Fig. 1-2 に木質バイオマスの発生量と利用状況を示しているが、マテリアル利用などされており、リサイクル率も高い水準である。木質系バイオマスを使用したバイオマ

ス発電所の建設が日本各地で行われている。電力固定買い取り制度により、木質バイオマスを燃料として購入し、そこで発電された電力を売電することで、発電事業を行うというものである。ここで使用される木質バイオマスは、大規模製材工場から出る廃材や、建設現場から出る解体建築廃材である。

製材工場から排出されるおがくず等の廃材は、乾燥した状態で、かつ、木材の種類や形状での選別が容易なため、品質が安定しており、マテリアルリサイクルされている。大規模な製材工場では、木材を乾燥させるための化石燃料を使用した蒸気の製造や木材加工機のための電力も使用している。マテリアルリサイクルできない廃材に対しては、バイオマスボイラやバイオマス発電設備によって、化石燃料使用量の削減や電力使用量の削減を行っている。電力においては余剰分は売電することで収入を得るなどして、二酸化炭素の排出を抑えつつ、経済性を向上させている。

建設現場から発生する解体廃材は、収集運搬業者にて、回収、運搬され、中間処理施設において、選別、破碎などの中間処理を行う。一般的に解体廃材は、発生現場において細かく選別されていない。土砂、木、紙、プラスチック、金属、ガラスなど様々なものが混在している。中間処理施設では、適正な処理費を取得して、受け入れた解体廃材を、それぞれ選別し、木はチップ化して燃料化、紙は RDF 固形燃料、プラスチックは RPF 固形燃料やペール、金属は鉄や銅などの材質で分け、有価買い取りをしてもらっている。木とプラスチックが接着されたものや、細かいものは、選別することができず、焼却により、減容・無害化し、最終処分場にて燃え殻として処理される。木のチップを燃料として販売しているが、もともとの発生現場において、品質を安定できないため、燃料としての品質は、製材工場のと比べると、低く、販売費もそれほど大きくとれない。廃棄物として、処理費を得ることで、チップ燃料の製造販売の事業が成り立っている。

間伐材は、主に山林に発生している。年間 800 万トン排出されているがほとんどが未利用のままである。山林からチップ化工場に搬出する車両、インフラ、労働力の確保等により、チップ化のコスト低減が困難となっている。木質バイオマス発電における電力固定買取制度で間伐材利用による発電では、電力買取価格が他の木材より高く設定されている。それゆえ、110 万トン程度のチップ化が行われ、木質バイオマス発電の燃料として使用されるようになってきた[5]。しかしながら、利用率としては 13%程度で低い。収集コストを低く抑えるためには、小規模で経済性の良い利用方法が切望されている。



※本資料は平成18年12月に作成されたもので、平成17年のデータを中心に推計されている。
 【出典】木質バイオマスの新利用技術アドバイザリーグループ（平成20年5月20日 林野庁）第1回会合「資料2」より作成

Fig. 1-2 木質バイオマスの発生量と利用状況[6]

1-2-2 畜産系バイオマス

廃棄物系バイオマスの中で、畜産排せつ物がある。産業廃棄物の排出量としては二番目に多いものである。現在の処理方法としては、たい肥化されており、リサイクル率 95%という統計結果が出ている。しかしながら、たい肥を使用する農地が限られていることや、たい肥の運搬にコストがかかることから、たい肥舎近辺の農地での利用されることが多い。限られた場所に、大量のたい肥をまくため、過剰施肥となり、地下水汚染の原因とも言われている。群馬県では、年間 70 万トンの余剰たい肥が発生しているとも言われ、過剰施肥だけでなく、たい肥舎付近に野積みし、悪臭の原因ともなっている。また、たい肥が処分できないことで、畜産量を増やすこともできず、畜産農家が大規模経営により海外展開にチャレンジしたくてもかなわないという声も出ている。これらの理由から、余剰たい肥の適正処理は喫緊の課題となっており、この問題を解決することで、畜産農家の経営安定化、悪臭改善、地下水汚染改善が達成されうる。

主要な畜産は、牛、豚、鶏である。Table 1-1 に示す通り、ふん尿あわせた排せつ物の排出量は、肉用牛、酪農牛、豚、肉用鶏、採卵鶏の順に多い[7]。牛、豚は、尿の割合が多く、固形物と液体に分け、液体は水処理を行い、固形物はたい肥化を行っている[8]。肉用鶏は、敷き床に木質チップやおがくずを使用し、ある一定期間、ふん尿と敷き床とが混ざった状態で乾燥するため、水分が少なく、木が混入していることもあり、たい肥化しにくい。採卵鶏は、水分が多く、連続的にふん尿を鶏舎から排出するため、たい肥化に適した水分 50%程度で管

理され、たい肥化されている。

鶏糞は、Table 1-2 に示すとおり肥料成分であるリン、カリが牛や豚と比較して多く含まれており、肥料価値が高い。しかしながら、たい肥のまま使用すると、かさが大きく、運搬に手間がかかり、また、農地に撒きづらい。しかも悪臭の原因ともされるため、鶏糞たい肥より、化成肥料が栽培農家には好まれている。

化成肥料は少量で肥効も大きく、取り扱い安い特徴がある。化成肥料の原料は、硫酸や過石といった天然鉱石で、日本国内では産出されず、ほぼ 100% 輸入している [9]。そのため、化成肥料の価格は外国為替の変動により大きく影響を受ける。鶏糞が、化成肥料原料として利用可能になれば、海外からの輸入に依存せず、日本国内で原料調達が可能となるため、鶏糞の付加価値は著しく高まる。そのため、鶏糞の化成肥料原料化は全農からも期待されている。

Table 1-1 畜種別にみた家畜排せつ物発生量(単位：万トン) [7]

畜種	発生量
乳用牛	約2,357
肉用牛	約2,442
豚	約2,238
採卵鶏	約 745
ブロイラー	約 514
合計	約8,295

Table 1-2 家畜排せつ物中の肥料成分 [7]

		(単位：%)				
		乾物率	全炭素	全窒素	リン酸	カリ
牛	ふん	19.9	34.6	2.2	1.8	1.8
	尿	0.7	—	27.1	—	88.6
豚	ふん	30.6	41.3	3.6	5.5	1.5
	尿	2.0	—	32.5	—	—
採卵鶏	ふん尿	36.3	34.7	6.2	5.2	3.1
ブロイラー	ふん尿	59.6	—	4.0	4.5	3.0

資料：(一財)畜産環境整備機構「たい肥づくりの手引き」
注：各成分含量は乾物あたりのパーセント

採卵鶏の農家は、Table 1-3 に示すとおり、平成 28 年において全国では 2,210 戸あり、10 万羽以上の飼養戸数は 347 戸で戸数の構成比として 15.7%と少ないが、成鶏の飼養羽数では、全体の 73.9%を占めており、養鶏農家の大規模化が進んでいる。大規模農家ほど、鶏糞の発生量は多く、たい肥化した際の余剰分で困っている。また、経営規模が大きいため、バイオマス発電を行う際に設備投資への金額も容易可能である。大規模農家では、30 万から 100 万羽の大型鶏舎で効率生産を行っている。一日に 1 羽 100g の鶏糞量のため、大型鶏舎では日量 30 から 100 トンの鶏糞が発生しており、たい肥化を行っている。

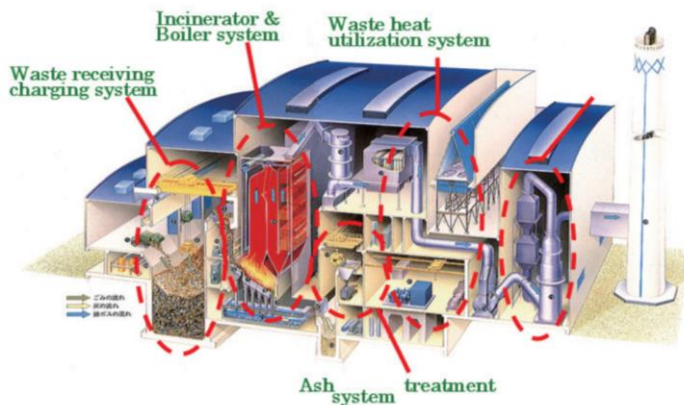
Table 1-3 成鶏めすの飼養羽数規模別飼養戸数・羽数(全国) [10]

区 分	単位	成 鶏 め す 飼 養 羽 数 規 模						
		計	1,000～ 4,999羽	5,000～ 9,999	10,000～ 49,999	50,000～ 99,999	100,000羽 以 上	
成鶏めす飼養戸数								
実 数	平成 25年	戸	2,430	648	381	817	255	328
	26	〃	2,320	622	348	767	260	324
	28	〃	2,210	609	324	692	233	347
増 減 率	26/25	%	△ 4.5	△ 4.0	△ 8.7	△ 6.1	2.0	△ 1.2
	28/26	〃	△ 4.7	△ 2.1	△ 6.9	△ 9.8	△ 10.4	7.1
構 成 比	平成 25年	〃	100.0	26.7	15.7	33.6	10.5	13.5
	26	〃	100.0	26.8	15.0	33.1	11.2	14.0
	28	〃	100.0	27.6	14.7	31.3	10.5	15.7
成鶏めす飼養羽数								
実 数	平成 25年	千羽	133,032	1,568	2,595	19,276	18,037	91,556
	26	〃	133,453	1,489	2,363	17,735	18,390	93,476
	28	〃	134,519	1,365	2,186	15,528	16,045	99,395
増 減 率	26/25	%	0.3	△ 5.0	△ 8.9	△ 8.0	2.0	2.1
	28/26	〃	0.8	△ 8.3	△ 7.5	△ 12.4	△ 12.8	6.3
構 成 比	平成 25年	〃	100.0	1.2	2.0	14.5	13.6	68.8
	26	〃	100.0	1.1	1.8	13.3	13.8	70.0
	28	〃	100.0	1.0	1.6	11.5	11.9	73.9

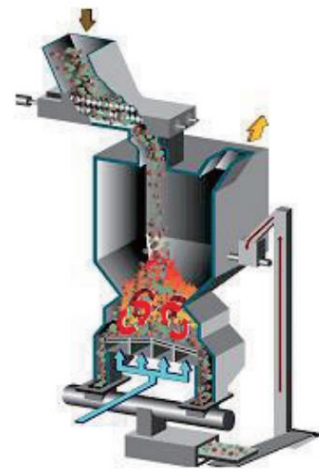
1-3 バイオマスの利用技術

1-3-1 直接燃焼技術

Fig. 1-3 に示すように、木質系バイオマス発電ではストーカー方式や流動層方式の燃焼装置にボイラを組合せ発電を行っている。どちらの方式も一般廃棄物の焼却場で使用されている方式であり、低発熱量の廃棄物に適した方法である。小型には不適で、中型から大型での使用がほとんどである。



ストーカー方式



流動層方式

Fig. 1-3 ストーカー方式および流動層方式による燃焼装置[11,12]

ストーカー方式は、炉底面が火格子の階段構造となっており、投入されたバイオマスが底面の火格子から通り抜ける空気により燃焼しながら、階段を下りていき、排出される。水分の多いバイオマスが炉に入ると、燃焼温度が下がり、かつ、燃えきらずに排出されるため、投入するバイオマスの形状や水分管理が効率を上げるためには重要となっている。

不完全燃焼による一酸化炭素やダイオキシン類の発生を抑制するため、炉上部では、800℃程度の高温を維持している。バイオマスの水分により炉の温度が下がる場合には、化石燃料を噴霧燃焼させ、炉内温度を高温に保つ運転をしている。ストーカー燃焼炉の後段にボイラが接続しているため、高温燃焼ガスがボイラに入ることによって、効率よく蒸気を発生させ、蒸気タービンによる発電効率を高めている。

流動層方式は、炉内下部に砂などの流動媒体を充填し、炉底より空気を供給し、流動媒体を流動化させ、投入されたバイオマスを燃焼させる方式である。バイオマスが燃焼した際の熱で流動媒体を加熱し、蓄熱されるため、水分の多いバイオマスが混入しても、その蓄熱を利用することで、炉内温度がそれほど下がることなく運転ができる。流動媒体とバイオマスが接触することで、バイオマスを粉砕することもできるため、形状に対しても燃やし切りには有利な仕組みである。しかしながら、流動媒体として砂を使用しているため、バイオマス中の灰分と800℃以上では低温溶融物のクリンカという塊を形成し、安定運転が困難になるケースがある。低温ほど、不完全燃焼しやすく、大気汚染物質の一酸化炭素やダイオキシンの発生がしやすい条件となるため、運転管理に注意しながら操業となっている。

群馬県では、吾妻バイオパワーが流動層方式であり[13]、長野県では、いづなお山の発電所がストーカー方式を採用している[14]。

ストーカー方式、流動層方式どちらも直接燃焼方式である。発電効率は、数%から 19%程度と言われている。木質系バイオマスに含まれる水分により、発熱量が変化し、炉内温度が低下し、発電効率も安定していない。また、バイオマス中の灰分が、ボイラ壁面に付着し、熱伝達効率を下げ、蒸発量を確保できず、発電効率も下がりやすい。発電効率を上げるため、蒸気タービンの後段を真空式とし、復水器を設置するが、水を大量に使用できる海岸などでは、効率の良い水冷式の復水器を使用できるが、木質系バイオマスが発生する山間部では、効率の悪い空冷式復水器を使用するため、復水器が大型化し、設備のコストアップになっている。

木質バイオマスは、発電やボイラなどでの利用が進んでおり、物流面で入手しやすい。しかしながら、利用先が多いことから、バイオマスの取り合いが発生している地域もある。海外からパームヤシの殻などのバイオマスを輸入し、発電しているケースも出てきている。国内では、未活用な木質バイオマスがある。山に残された林地残材の間伐材である。山から取り出し、チップ化などの燃料化を行うのにコストがかかるということがありほとんどが未利用であり、地域の取り組みとしての新しい利活用方法が求められ、収集方法、加工、販売、雇用、地域活性化について検討されている。

1-3-2 ガス化技術

廃棄物バイオマスの有効利用法のひとつとしてガス化が挙げられる。ガス化とは、バイオマス固体原料を高温場において、熱分解と化学反応によって、ガス燃料または化学原料ガス（合成ガス）といったガス状態に変換するプロセスである[15]。さらに、バイオマスのガス化により発生した可燃性ガスを内燃機関であるガスエンジンに導入し、発電を行うことができる。Fig. 1-4 に示すようにガス化における冷ガス効率は、ガス化温度が低く、バイオマス中の水分が少ないほど、高くなり、一般的なバイオマスガス化の際の冷ガス効率は 30 から 70 %程度である。一方、ガスエンジンの発電効率は大規模ほど上昇し、一般的には 20 から 50 %程度である。ここで、ガス化炉とガスエンジンを組み合わせる場合、正味のバイオマスの発電効率は、ガス化の際の木質バイオマスが可燃性ガスに代わる際の冷ガス効率と、ガスエンジンにおける発電効率の掛け合わせにより決定される。すなわち、ガス化の冷ガス効率およびガスエンジンの発電効率が低いほど、総合的なバイオマス発電効率は高くなる。Fig. 1-5 にバイオマスガス化発電の使用例を示す。ガス化炉の形式として、ダウンドラフト式、外熱ロータリーキルン方式、加圧流動層方式がある。発電機では、ガスエンジ

ンが多く、ガスタービンの使用例もある。発電規模としては 100 から 200kw の小規模であり、燃料としてはペレットやチップを使用している。

ガス化により発生した可燃性ガスをガスエンジンで利用する際、タールの発生が問題となる。タールはガス化の際にバイオマスの熱分解により発生する炭化水化合物であり、常温で液状となる黒褐色物質である。このタールの生成がエンジントラブルを引き起こす原因となる。さらに、タール生成が多いケースでは、タール中に可燃性ガスの成分（炭素、水素、酸素）が濃縮されているため、冷ガス効率は低くなる。このタールを分解するためには、高温場でバイオマスをガス化すること、もしくは触媒を用いることが有効である。前者の高温場でのガス化を行った場合、高温を維持するためのエネルギーを消費し、高温に耐えうる炉材を用いることがあり、システムを運転するエネルギー使用量が大きくなり、装置自体も耐熱性を有するよう製造されるため、高価となる。一方、後者の触媒を用いた場合、タールフリーで冷ガス効率の高い低温ガス化が可能となる。しかしながら一般的な市販触媒は高価であるため、エネルギー密度が低い低品位な木質系バイオマスのガス化の際に用いると、ガス化規模が小さく経済性が悪いため実用的ではない。そこで安価な触媒の開発が重要である。

発電効率を直接燃焼方式とガス化方式で比較すると、直接燃焼方式では、Fig. 1-6 に示すように発電量 5,000kw 以下では、発電効率は極端に低下する。それゆえ、発電効率が 25%程度となる中・大規模バイオマス発電に適している。

ガス化では、Fig. 1-7 に示すように、発電量 5,000kw 未満であっても発電効率の高いガスエンジンが実用化されており、発電効率 30-40%で小規模バイオマス発電に適している。

Table 1-4 に、各企業により開発が進められているバイオマスガス化—発電プロセスにおけるガス化条件を示す。いずれのプロセスも、600°C以上のガス化温度を必要としており、700°C以下のガス化炉を使用する場合、川崎重工業のプロセスを除きタール除去のための改質炉の設置が必要である。改質炉は 800°C以上の温度を必要とし、そのためのエネルギー消費の増加と発電効率の低下を引き起こす。川崎重工業のプロセスは、ガスエンジンの代わりにガスタービンを利用し、タールもガスタービン燃焼器で燃焼させることで、タールの問題を回避できる。ただし、現時点でガスタービンの価格が非常に高く経済性に課題がある。

ドイツなどのヨーロッパでは、木質ペレットを燃料とした小型ガス化発電装置が販売されている。Table 1-5 にその例を示す。発電量は 30 から 180kw で発電効率は最大 30%程度である。発電機として、ディーゼルエンジンやガスエンジンを使用している。燃料を良質なペレット、チップとしており、水分を 10%以下程度で使用することで、タール発生を抑制して使用されている。そのため、

タール改質触媒は用いていない。

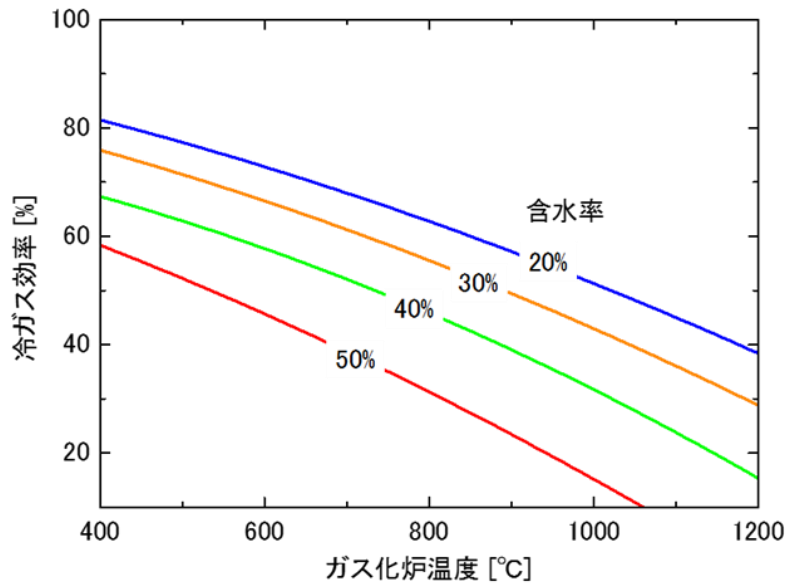


Fig. 1-4 ガス化温度の冷ガス効率との関係[16]

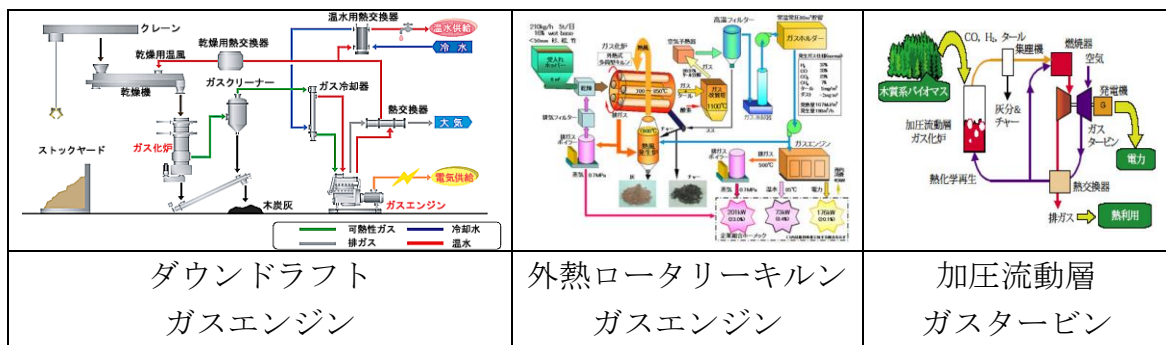


Fig. 1-5 バイオマスガス化発電の使用例[17, 18, 19]

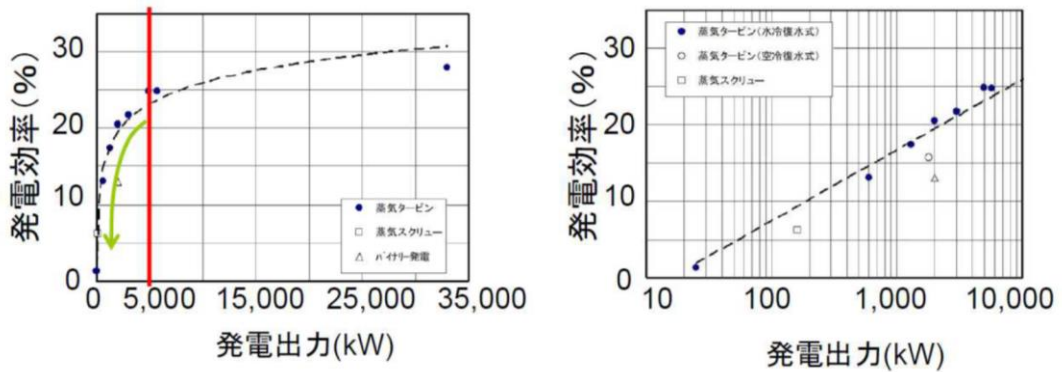


Fig. 1-6 直接燃焼方式バイオマス発電所の発電出力と効率[20]

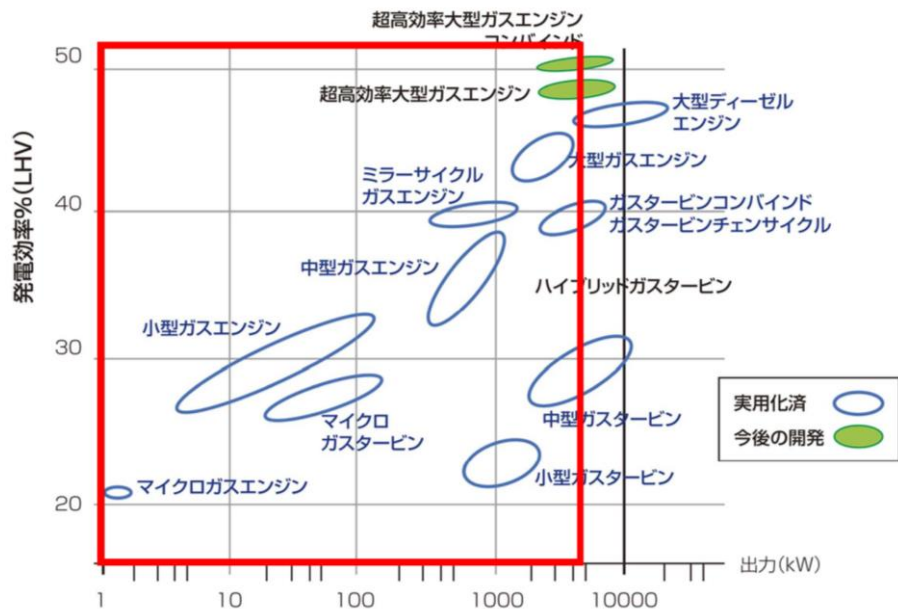


Fig. 1-7 ガス化発電における発電機と効率[21]

Table 1-4 種々のバイオマスガス化発電比較[22-30]

開発会社	ガス化炉形式	燃料形状	ガス化条件等	ガス化炉温度 (°C)	その他
シーテック	噴流層	微粉	空気吹部分燃焼	1500	
三菱重工	噴流層	微粉	酸素吹部分燃焼	800-1100	
バイオマスエナジー	噴流層	微粉	水蒸気ガス化	800	
CPC (米国)	ダウンドラフト	チップ	空気吹部分燃焼	900-1000	
新興プランテック	ダウンドラフト アップドラフト	チップ	空気吹部分燃焼	540-600 (ガス化) 600-800 (改質炉)	改質炉付
川崎重工	気泡流動層	チップ	空気吹部分燃焼	650	ガスタービン
荏原製作所	内部循環流動層	チップ	水蒸気ガス化	650	改質炉付

RENET (オーストリア)	外部循環流動層	チップ	水蒸気 ガス化	850-900	
中外炉	キルン (間接加熱)	チップ	外熱式 熱分解	700 (ガス化炉) 1100 (改質炉)	酸素吹 改質炉 付

Table 1-5 小型木質バイオマスガス化発電比較[31-34]

社名	ブルクハルト	ボルター	スパナー
国	ドイツ	フィンランド	ドイツ
ガス化炉	アップドラフト	ダウンドラフト	ダウンドラフト
ガス化剤	空気	空気	空気
ガス処理	冷却, フィルター	冷却, フィルター	加熱層, フィルター
発電出力	180	40	30
発電効率	30	22	-
燃料	ホワイトペレット 水分 10%以下 灰分 0.7%以下 15-40mm 110 kg/hr	チップ 水分 15%以下 16-50mm	水分 13%以下 灰分 3%以下 30kg/hr
排出物	灰, 凝縮水	灰, 凝縮水	-
可燃性ガス成分	CO :26-28% H ₂ :17-19% CH ₄ :2%	CO :25% H ₂ :17% CH ₄ :2.5%	-
設置面積	20	7	11
発電機	ディーゼル エンジン	ガスエンジン	ガスエンジン

1-3-2-1 タール改質触媒

前節で述べたように、タールフリーかつ低温で冷ガス効率の高いガス化を実現させるためには、タール改質触媒の利用が有効である。触媒としては、貴金属 (Pt, Pd, Rh 等) または遷移金属 (Fe, Co, Ni 等) を金属酸化物 (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO 等) に担持した、金属担持触媒が多く研究されている[35, 36]。実際のバイオマスガス化プロセスにタール改質触媒を導入するためには、安価な触媒の開発が重要である。

群馬大学の研究グループでは、非常に安価な触媒担体として、低品位な石炭である褐炭に着目し、触媒開発を行ってきた[37-44]。この触媒では、褐炭が安価であることに加え、褐炭中に存在する含酸素官能基と金属イオンがイオン交換することで、金属が高分散された担持炭触媒が得られることが特徴である。例えば、Ni イオンをイオン交換した褐炭を熱処理することで、数 nm の Ni 微粒子が石炭チャー内に分散していることが明らかにされている[45]。さらに、Ni 担持褐炭チャーはポーラスな構造であり、その比表面積は市販の $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒よりも大きな値を示す[41]。

このイオン交換法により調製した安価な Ni 担持褐炭チャー触媒は、バイオマスタールの改質に対して非常に高活性であり、 500°C という低温でのガス化において、市販の $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒に匹敵するガス収率を示している。さらにこの Ni 担持褐炭触媒は、畜産排せつ物をガス化した際に発生するアンモニアやシアン化水素のような窒素含有化合物を、無害な窒素ガスへ転換する触媒活性を有することも明らかにされている[46]。

1-4 低温ガス化による燃料ガス/機能性材料併産プロセス

上述のように、これまで安価かつ高活性な Ni 担持褐炭触媒の開発がなされている。この Ni 担持褐炭触媒を用いてバイオマスガス化を実用化させるため、経済的・エネルギー的に成立する、低温ガス化による燃料ガス/材料併産プロセスの開発が必要である。すなわち、このプロセスでは、エネルギー的に低品位な廃棄物系バイオマス低温ガス化し、その際発生するタールは、安価な触媒により改質することでクリーンなガスを製造し、ガス化における残渣物を付加価値物として併産するプロセスである。

これまで群馬大学では、Fig. 1-8 に示すように、Ni 担持褐炭触媒を用いてバイオマスタールを改質し、さらに使用後の触媒を燃焼させることで高付加価値である Ni 微粒子を回収するプロセスを提案してきた。これを具体化し内部循環流動層炉を用いて発電と材料併産できるプロセスとして、Fig. 1-9 を検討した。流動層方式は、一般廃棄物や下水汚泥の焼却に使用されている。一般廃棄物は、破碎されある程度均一化して炉内に投入される。下水汚泥は、含水率が高く、

乾燥すると粉体や粒状となる。本提案の内部循環流動層は、前述の流動層と同じ特徴を有する。木質チップは、ハンドリングを容易とするため、燃料用においては寸法区分を用いる。4区分に分かれており、篩分けの目開き寸法で P16、P26、P32、P45 の区分である。主要部のチップ寸法の重量が 80%以上になるようにしている。最大長も規定しており、一番大きい P45 の区分において 150mm 未満となっている[47]。不均一な形状のバイオマスを手動ハンドリングする際には、プッシャー式やベルトコンベア式が用いられる。鶏糞たい肥は、農地へのハンドリングを良好にするため、数 mm 程度の粒状、ペレット形状に成型されることがある。

木質バイオマスは破碎されチップされ流通し、鶏糞は下水汚泥と類似の性状であることから、内部循環流動層ではどちらのバイオマスにも使用することができる。投入装置は共有することができないケースがある。鶏糞は汚泥状のため、スクリーコンベアで投入するのが一般的である。木質バイオマスチップは、破碎機のスクリーンを通り抜ける長い形状も混在している。スクリーコンベアを使用すると噛みこみによるトラブルが発生する。そのため、木質用ではプッシャー方式が選定されることがある。

独立した触媒層には、Ni 担持褐炭触媒を入れ、ガス化で発生するタールを改質する。消耗した触媒残渣は触媒層に堆積して残留する。触媒の消耗に合わせて、適量抜き取りを行い、新しい触媒を充填する。抜き取った触媒残渣から Ni を回収することができる。

ガス化炉及び燃焼炉からガス化残渣を取り出すことができ、鶏糞をガス化し、チャーを燃焼した後の鶏糞灰は燃焼炉から回収される。

発電された電力は、売電とする。2012 年 7 月より、経済産業省は、再生可能エネルギーによる発電事業に対して、電力を 10 から 20 年間固定価格で買取を行う制度をスタートさせた。

太陽光、風力、地熱、水力、バイオマス起源による発電事業において、発電量の規模や鳳凰により、電力買取価格が決められている。

バイオマスについては、電力の買取期間が 20 年であり、バイオマスの種類や発電方法、発電量によって買取価格が定められている。バイオマスを利用した発電方法として、大きく二つに分けられており、メタン発酵による方法と、直接燃焼・熱分解ガス化による方法である。下水汚泥、家畜ふん尿、食品残さ由来のメタン発酵による発電においては、「メタン発酵ガス」の区分となり、電力買取価格は 1kw 当たり 39 円である。

木質系バイオマスでは、製材工場から排出される製材端材は、「一般木質バイオマス・農作物残渣」になり、電力買取価格は 24 円である。建設資材廃棄物は、「建設資材廃棄物」となり、電力買取価格は 13 円となる。未利用のため、利用

が喫緊の課題ともなっている間伐材は、「間伐材等由来の木質バイオマス」となり、発電量が 2,000kw 未満であれば電力買取価格を 40 円、2,000kw 以上で電力買取価格 32 円となる。剪定枝・木くずは「一般廃棄物その他のバイオマス」となり電力買取価格 17 円となる。

畜産系バイオマスでは、直接燃焼・熱分解ガス化による発電では、「一般廃棄物その他のバイオマス」に区分され、電力買取価格は 17 円となる[48]。

電力買取価格が高い方が、発電事業に対する投資回収に有利である。木質系の未利用間伐材をターゲットとした発電事業は、注目されている。その中でも、電力買取価格が高い発電量 2,000kw 未満の小規模での需要が見込まれる。間伐材の収集コストを小さくするには、間伐材の発生源近くに利用する施設があることが望まれる。そのため、収集する量は、その地域に適した量となるため、大規模化には不向きである。

一方、畜産系バイオマスにおいては、畜種に関わらず、電力買取価格は 17 円であるので、発電事業で投資回収するには、発電効率の高いプロセスが有利となる。

2,000kw 未満の木質バイオマス発電では、木質バイオマスの発熱量を 11 から 14MJ/kg として、発電効率を 15 から 25%とすると、日量 50 から 100 トンの木質バイオマスが必要な規模である。

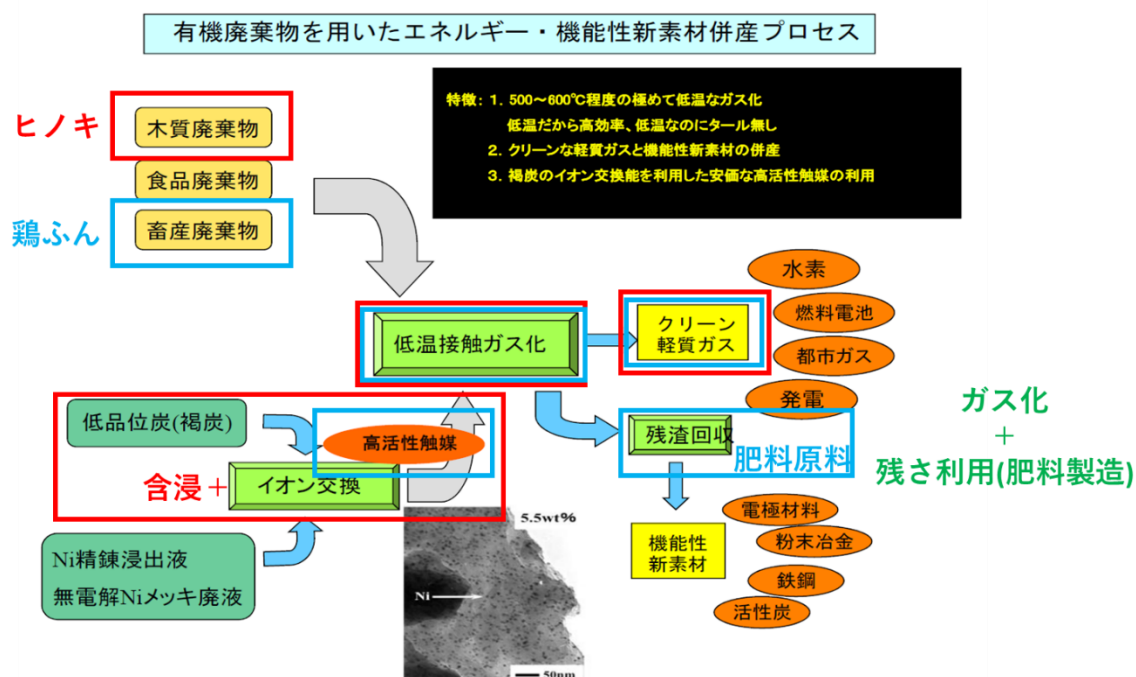
内部循環流動層低温ガス化発電・材料併産プロセスに対し、さらにエネルギー的、経済的な観点から実用化に近づけるため、本研究では、1. 触媒活性向上によるさらなるガス化温度の低温化、2. ガス化残渣からの高付加価値品の回収、について検討した。すなわち、1.については触媒調製の際、イオン交換法と含浸法を組み合わせた触媒担持により、多量の Ni を高分散させた高活性な触媒を調製することを検討した。2.については畜産排せつ物系のバイオマスガス化原料のひとつである鶏糞に着目し、鶏糞のガス化残渣から土壌栽培用肥料を回収することを検討した。これは、鶏糞には肥料成分のリン、カリが豊富に含まれており、鶏糞ガス化残渣から化成肥料原料を回収することができれば経済性が飛躍的に向上すると考えたためである。また、ここで、鶏糞は高温処理すると鶏糞に含まれる炭酸カルシウムが酸化カルシウムとなり、肥料として使用するにはアルカリ度が強すぎる問題がある。ここでも低温化技術による処理が必要である。下記に、具体的に各章で実施した研究内容を示す。

第 2 章では、木質バイオマス廃棄物としてヒノキをターゲットとし、より低温で活性を示す触媒を開発するため、イオン交換法と含浸法を組み合わせた Ni 担持褐炭触媒の調製を行い、触媒による低温ガス化時のクリーン軽質ガスの製造に関わる研究を行った。この触媒を内部循環流動層式低温ガス化プロセスに適用した場合の、発電所の設備投資回収に対する経済性については、第 4 章で

試算を行った。

第 3 章では、畜産廃棄物の鶏糞をターゲットとし、鶏糞の低温ガス化の際に副生するガス化残渣である鶏糞灰と鶏糞チャーが土壌栽培用肥料である化成肥料原料として使用可能であるか試験を行った。その際、ガス化残渣を一定量確保するため、日量 1 トンの低温ガス化鶏糞炭化灰化プロセスを用いた。また、ガス化のタール改質による軽質クリーンガスの製造については、ヒノキにおける低温ガス化で Ni 担持褐炭触媒と同等の活性を示した市販の Ni/Al₂O₃ 触媒を用いて検討した。

第 4 章では、同提案の内部循環流動層式低温ガス化プロセスにて、化成肥料原料を併産し、軽質クリーンガスにて発電した場合の経済性を検討した。発電所の規模としては、バイオマス量を小規模の 20 トン、100 トンで、間伐材、建設廃材の木質系バイオマスと、鶏糞でそれぞれ発電所のランニングコストと投資回収年数の関係を検討した。



次世代産業研究シーズカンファレンス 2014 発表資料「安価で高活性な触媒を用いたバイオマスの低温ガス化プロセス」宝田恭之 2014年2月

Fig. 1-8 低温ガス化による燃料ガス/材料併産プロセス[16]

内部循環流動層式
低温ガス化発電・材料併産プロセス

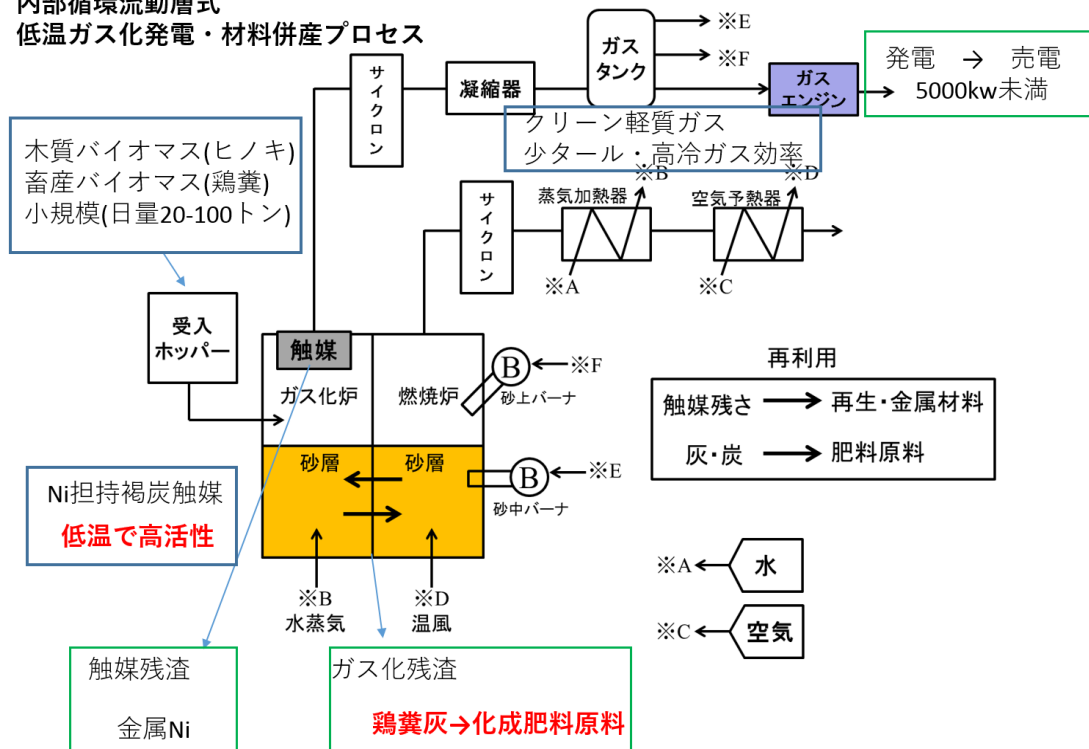


Fig. 1-9 内部循環流動層低温ガス化発電・材料併産プロセス

参考文献

- [1] 環境省, 世界のエネルギー起源 CO2 排出量 2014 年,
http://www.env.go.jp/earth/ondanka/cop/co2_emission_2014.pdf.
- [2] 国立研究開発法人国立環境研究所“日本国温室効果ガスインベントリ報告書, 2016, 2-3.
- [3] 日本エネルギー学会編, バイオマスハンドブック, オーム社, 2002, pp. 7-9.
- [4] 環境省: 産業廃棄物の排出・処理状況 (平成 25 年度実績) .
- [5] 林野庁, 木質バイオマスエネルギー利用動向調査, 平成 28 年 1 月 31 日.
- [6] 資源エネルギー庁, ”バイオマスエネルギー利用の現状について”, 資料 1, 平成 21 年 2 月
<http://www.meti.go.jp/committee/materials2/downloadfiles/g90213d03j.pdf>.
- [7] 農林水産省, 家畜排せつ物の管理と利用の現状と対策について, 平成 27 年 1 月資料 3 .
- [8] 日本エネルギー学会編, バイオマスハンドブック, オーム社, 2002, pp. 71.
- [9] JOGMEC 報告書&レポート 31. 鉱物資源マテリアルフロー2015 リン(P) 2015/11/27 p. 5.
- [10] 農林水産省, 畜産統計, 平成 28 年 2 月 1 日.
- [11] http://www.env.go.jp/recycle/circul/venous_industry/ja/skill_pdf/t071.pdf.
- [12] http://www.env.go.jp/recycle/circul/venous_industry/ja/skill_pdf/t013.pdf.
- [13] 株式会社吾妻バイオパワーHP, <http://agatsuma.orix-eco.jp/service/index.htm>.
- [14] 長野森林資源利用事業協同組合 HP, <http://www.mwwi.co.jp/hatsuden/power-plant/>.
- [15] 日本エネルギー学会編, バイオマスハンドブック, オーム社, 2002, pp. 91.
- [16] 宝田恭之, ”安価で高活性な触媒を用いたバイオマスの低温ガス化プロセス”, 次世代産業研究シーズカンファレンス 2014 発表資料, 平成 26 年 2 月 7 日.
- [17] 秩父市, ちちぶバイオマス元気村発電所 HP, <http://www.city.chichibu.lg.jp/3734.html>.
- [18] NEDO, バイオマスエネルギー等高効率転換技術開発 HP,
<http://www.nedo.go.jp/hyoukabu/articles/201302chugai/index.html>.
- [19] 高知県仁淀川町の林業振興・バイオマス事業の取り組みについて HP,
https://www.nissay-midori.jp/pdf/people/seminar_old/H23_release_osaka.pdf.
- [20] 新潟県, 第 2 章木質バイオマス発電の事業性 HP,
http://www.pref.niigata.lg.jp/HTML_Simple/366/760/houkokusyo_03,0.pdf.
- [21] NEDO HP, http://www.nedo.go.jp/activities/ZZ_00337.html.
- [22] 西山明雄, 下島英俊, 環境技術, 33 (2004), 519-523.
- [23] <https://www.mhi.co.jp/technology/review/pdf/382/382108.pdf>.
- [24] <http://www.s.affrc.go.jp/docs/press/2004/0319.htm>.
- [25] <http://www.gocpc.com/>.
- [26] 原勉, 神宮宏昭, 片田正弘, 吉川邦夫, ミン・テジン, 波岡知昭, 松原弘直, エネルギー学会誌, 83 (2004)815-820.
- [27] <https://www.khi.co.jp/news/detail/c3041201-1.html>.
- [28] http://www.ebara.co.jp/company/rd/jihou/pdf/209/209_p03.pdf.

- [29] Kefa Cen (Ed.), CFB technology VIII, P482-489.
- [30] http://www.chugai.co.jp/env/11_biomass/01.html.
- [31] 中川秀樹, "ブルクハルト社及びボルター社の小型ガス化熱電併給装置", 日本エネルギー学会誌, vol.94, 1194-1197(2015).
- [32] ブルクハルト社 HP, <http://burkhardt-energy.com/hp604/Wood-Gasifier-V-3-90.htm>.
- [33] ボルター社 HP, <http://www.volter.jp/spec/>.
- [34] スパナー社 HP, <http://www.holz-kraft.de/en/products/wood-cogeneration-unit>.
- [35] C.C. Xu, J. Donald, E. Byambajav, Y. Ohtsuka, Recent advances in catalysts for hot-gas removal of tar and NH₃ from biomass gasification, *Fuel*, 89 (2010) 1784-1795.
- [36] S. Anis, Z. Zainal, Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review, *Renew Sust Energy Rev*, 15 (2011) 2355-2377.
- [37] X. Xiao, J. Cao, X. Meng, D.D. Le, L. Li, Y. Ogawa, K. Sato, T. Takarada, Synthesis gas production from catalytic gasification of waste biomass using nickel-loaded brown coal char, *Fuel*, 103 (2013) 135-140.
- [38] D.D. Le, X. Xiao, K. Morishita, T. Takarada, Biomass gasification using nickel loaded brown coal char in fluidized bed gasifier at relatively low temperature, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 42 (2009) 51-57.
- [39] S. Meesuk, J.-P. Cao, K. Sato, Y. Ogawa, T. Takarada, The effects of temperature on product yields and composition of bio-oils in hydrolysis of rice husk using nickel-loaded brown coal char catalyst, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 94 (2012) 238-245.
- [40] D.D. Le, X. Xiao, K. Morishita, L. Li, T. Takarada, Development of a Ni-loaded brown coal char catalyst for fluidized bed biomass gasification at low reaction temperatures, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 43 (2010) 443-450.
- [41] L. Li, K. Morishita, H. Mogi, K. Yamasaki, T. Takarada, Low-temperature gasification of a woody biomass under a nickel-loaded brown coal char, *Fuel Process. Technol.*, 91 (2010) 889-894.
- [42] L. Li, T. Takarada, Conversion of nitrogen compounds and tars obtained from pre-composted pig manure pyrolysis, over nickel loaded brown coal char, *Biomass Bioenergy*, 56 (2013) 456-463.
- [43] X. Xiao, X. Meng, D.D. Le, T. Takarada, Two-stage steam gasification of waste biomass in fluidized bed at low temperature: Parametric investigations and performance optimization, *Bioresour. Technol.*, 102 (2011) 1975-1981.
- [44] S. Meesuk, J.-P. Cao, K. Sato, Y. Ogawa, T. Takarada, Study of catalytic hydrolysis of rice husk under nickel-loaded brown coal char, *Energy Fuels*, 25 (2011) 5438-5443.
- [45] M. Saitoh, K. Morishita, T. Takarada, Production of functional fine particles via gasification of Ni-exchanged brown coal—effects of Ni-loading, heat treatment and

gasification temperature on Ni particle size: Proceedings of 12th international conference on coal science, Cairns, 2003.

[46] J.-P. Cao, P. Shi, X.-Y. Zhao, X.-Y. Wei, T. Takarada, Decomposition of NO_x Precursors during Gasification of Wet and Dried Pig Manures and Their Composts over Ni-based Catalysts, *Energy Fuels*, 28 (2014) 2041-2046.

[47] 一般社団法人日本木質バイオマスエネルギー協会, 資料:燃料用木質チップの品質規格.

[48] 経済産業省資源エネルギー庁, 再生可能エネルギー固定価格買取制度ガイドブック 2016(平成 28)年度版.

第2章

バイオマス廃棄物からの燃料ガス製造

2-1 緒言

本章では、バイオマスタールの改質温度を低温化させるため、イオン交換法と含浸法を組み合わせた褐炭への Ni 担持を行い、Ni が多量かつ高分散された高活性触媒の調製を試みた。既往の研究により、褐炭が有する含酸素官能基、特にカルボキシル基のプロトンと Ni^{2+} をイオン交換させることで Ni を担持し、これを熱処理することで、Ni 金属が高分散したチャーが得られることが明らかになっている。さらに、この Ni 担持褐炭チャーがタールの低温改質に対して高い活性を有することが報告されている [1-7]。しかしながら、イオン交換による Ni 担持では、Ni 担持量がカルボキシル基の存在量に依存するため、Ni 担持量を任意に増加させることが出来ない。これまでイオン交換法による Ni 担持量は 8-9 wt%程度が最大であった [1]。一方、褐炭は低炭化度の石炭であり、細孔構造が発達しているため、含浸法による Ni 担持を行っても、十分に Ni を高分散に保持できる可能性がある。

そこで、Ni 担持量を増加させ、イオン交換と同時に褐炭の細孔内への含浸担持を行うことで高活性触媒を調製することを検討した。さらに、Ni 担持触媒を用いた低温ガス化において、Ni 担持量と改質温度、ガス収率の関係を検討することで、第 4 章での低温ガス化プロセスにおけるプロセス経済性試算のためのパラメーター設定を行うことも目的とした。

2-2 実験

2-2-1 試料

バイオマス原料として、木質バイオマスであるヒノキを選定した。実験に使用したヒノキの元素分析値および工業分析値を Table 2-1 に示す。ヒノキは粉碎後、整粒し、熱分解/ガス化実験に用いた。

触媒担体として、豪州産褐炭である Loy yang (LY) 炭を用いた。LY 炭の元素分析および工業分析値を Table 2-1 に示す。LY は粉碎後、整粒し、窒素流通下、107°C で 1 h 乾燥したものを実験に用いた。また、触媒活性のない川砂 (0.5~1.0mm) を比較試料として使用した。

Table 2-1 ヒノキ及び LY 炭の元素分析値・工業分析値

Sample	Proximate analysis(wt%)				Ultimate analysis(wt%,d.a.f)				
	Moisture	V.M.	ash	F.C.*	C	H	N	O*	S
Japanese cypress	8.8	72.8	0.8	17.6	52.8	6.1	0.1	40.8	0.3
Loy Yang coal	14.3	45.7	1.4	38.6	62.5	5.7	0.6	31.0	0.2

*By difference

2-2-2 Ni 担持 LY 炭触媒の調製方法

LY 炭への Ni の担持は、担持液としてヘキサアンミン Ni 溶液を用い、イオン交換法および含浸法により調製した。手順の概略を Fig. 2-1 に、その詳細を下記に示す。

2-2-2-1 Ni 担持液の作製

28 %アンモニア水 200 mL と蒸留水 170 mL を混合した溶液に対し、炭酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 35g と塩基性炭酸ニッケル $(\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 95 g を加え、24 時間攪拌した。その後、吸引濾過により溶け残った固体試料を除去し、Ni 担持液とした。この Ni 担持液の Ni 濃度は 95–100 mg-Ni/L であった。

2-2-2-2 イオン交換法による LY 炭への Ni の担持

イオン交換法による LY 炭への Ni 担持の場合は、Fig. 2-1 中の (1) の工程を経て担持を行った。すなわち、Ni 担持液に、乾燥後の LY 炭を加え、3 時間攪拌した。攪拌後、吸引濾過により固液分離を行い、得られた固体試料を蒸留水により繰り返し洗浄することで LY 炭に物理吸着した Ni を除去した。洗浄後の固体試料を、窒素流通下、107 °C で 12 時間乾燥させた。乾燥後の試料に対し、再度篩分けを行い、0.5–1.0 mm に整粒した。以上の手順により作成した試料を LY-Ni とした。

2-2-2-3 含浸法による LY 炭への Ni の担持

含浸法による Ni 担持を行うことで、イオン交換法と比較し、より高密度に Ni を担持した LY-Ni を調製した。含浸法による LY 炭への Ni の担持の場合は、Fig. 2-1 中の (2) の工程を経て担持を行った。すなわち、乾燥後の LY 炭に、Ni 担持液を加え、1 時間攪拌した。その後、濾別することなく、褐炭を含む担持液を、乾燥機を用いて窒素流通下、107°C で 24 時間保持し、乾燥させた。乾燥の試料に対し、再度篩い分けを行い、粒径 0.5~1.0 mm に整粒した。

2-2-2-4 Ni 担持量の測定

作製した LY-Ni の Ni 担持率は、マッフル炉 (ADVANTEC:FUN210PA) を用いて燃焼させ、燃焼後の灰分の重量から求めた。実験手順は以下の通りである。窒素流通下の乾燥機で 1 時間乾燥させ表面の水分を蒸発させた LY-Ni を角皿に 1 g 量り、マッフル炉に入れ、JIS M8812 石炭の灰化方法に基づき、500°C まで昇温時間 1 時間で昇温後、815°C まで昇温時間 30min で昇温、その後 1 時間保持し燃焼を行った。Ni は空気雰囲気中で燃焼することで NiO を得ることができる。

以下の式 (2-1) から LY-Ni (d. b.) 1g 中の Ni の担持率を求めた。

$$\text{Ni 担持率 (wt\%)} = \frac{\text{Ni重量(g)}}{\text{Ni重量 (g) + 褐炭重量 (g, d.b.)}} \times 100\% \quad (2-1)$$

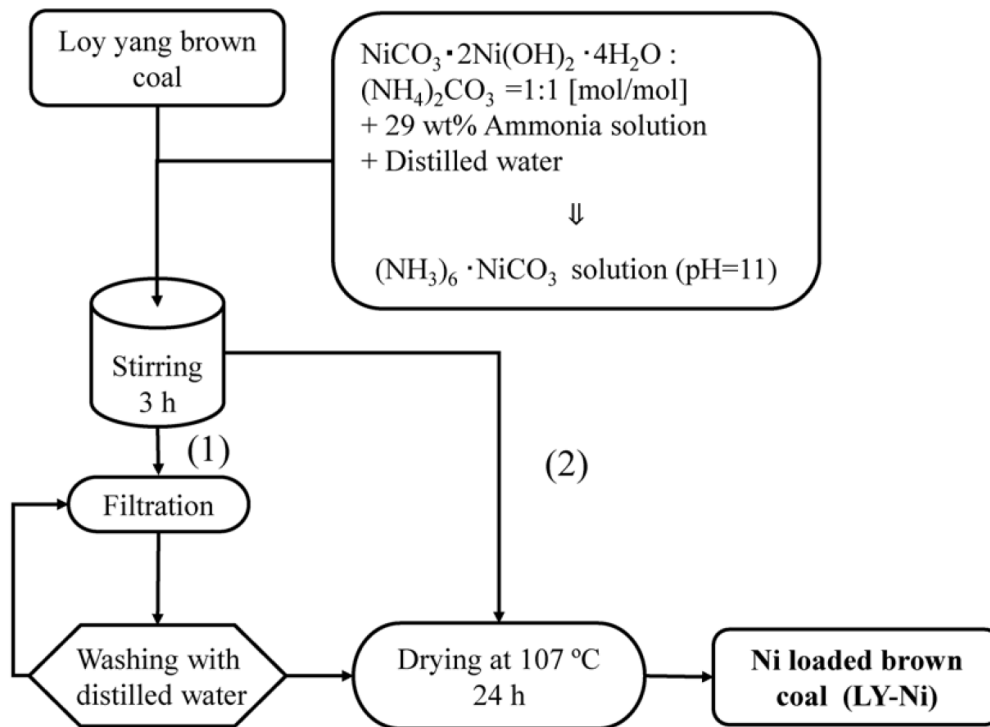


Fig. 2-1 LY 炭への Ni 担持手順

2-2-3 タール改質実験の方法

Fig. 2-2 に示す固定層流通式二段反応器を用い、ヒノキの熱分解により生成したバイオスタールの改質実験を、調製した触媒を用いて行った。反応管の上段部には石英ウールに包んだヒノキ 1g を設置し、下段部には調製した触媒 3-3.5 g を設置した。触媒層の下部にはタールトラップとして石英ウールを充填した。N₂ ガス流通下、下段炉を加熱し、450~650°C で 1 時間保持することにより、触媒の前処理（チャー化）を行った。触媒の前処理後、下段炉を窒素流通下 450~600°C に保持した状態で、上段のバイオマス を 10°C/min で 900 °C まで昇温することでバイオマスの熱分解を行った。上段部でバイオマスの熱分解により発生した揮発分（タールおよびガス）は一定温度で保持された触媒層を通過し、反応管内の重質タール回収用石英ウールトラップおよび水溶性タール回収用水トラップを介し、最終的にガスバッグを用い回収した。ガスバックにより回収したガスは、ガスクロマトグラフ (GC-TCD およびメタンコンバータ付き GC-FID)

により、 H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , $i-C_4H_{10}$, $n-C_4H_{10}$ の分析を行った。バイオマスチャーおよび石英ウールにトラップされたタール（重質タール）はそれぞれ個別に燃焼し、これをガスバッグで回収してガスクロマトグラフ（メタンコンバータ付き GC-FID）で分析を行った。水トラップで回収されたタール（軽質タール）は全有機体炭素計で分析し、これらのデータから炭素収支を算出した。また、バイオマス熱分解時に 30 kPa の水蒸気を導入し、同様の実験を行うことで、水蒸気改質試験を行った。ガス分析および水溶性タール分析の詳細を以下に示す。

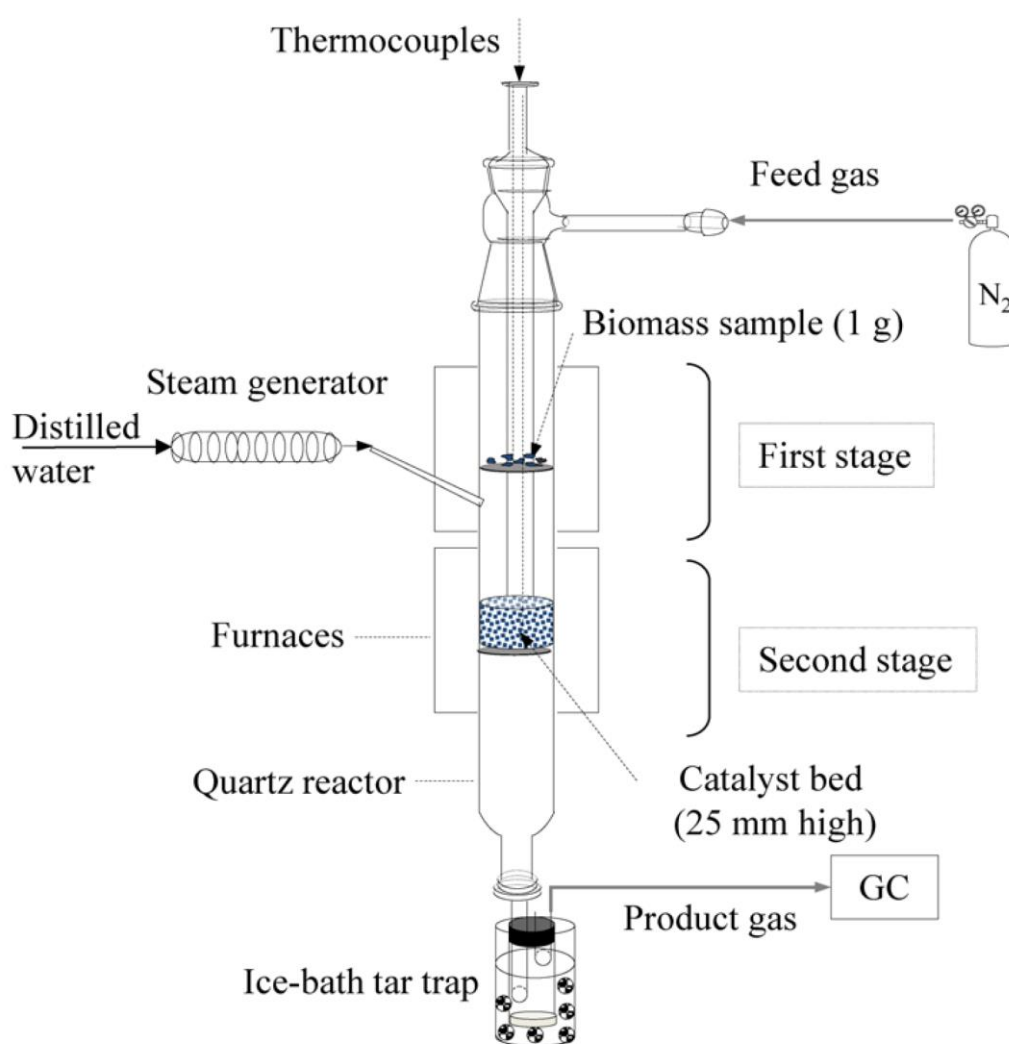


Fig. 2-2 固定層流通式二段反応器

2-2-4 分析

2-2-4-1 ガス分析

生成ガスおよび燃焼ガスは GAS CHROMATOGRAPH GC-2014（島津製作所製）を用いてガス成分の定性・定量を行った。生成ガス及び燃焼ガス中の CO、CO₂、炭化水素ガスは、メタンコンバーターと検出器に水素炎イオン化検出器（FID：Flame ionization detector）を用いて分析した。各分析条件を下記に示す。

[CO、CH₄、CO₂、C₂H₄、C₂H₆、C₃H₆、C₃H₈、i-C₄H₁₀、n-C₄H₁₀]

キャリアガス：N₂ (20ml/min)

注入口温度：100℃

カラム：Sunpak-A、3.0m×3.0mm(50～80 メッシュ、SUS)

カラム温度：50℃(6min 保持)→50℃から 150℃(20℃/min 昇温)

→150℃(18min 保持)

検出器：FID

検出器温度：150℃

メタナイザーガス：H₂

メタナイザー温度：400℃

[H₂]

キャリアガス：Ar (20ml/min)

注入口温度：100℃

カラム：SHINCARBON ST、2m×3mm (50～80 メッシュ、SUS)

カラム温度：60℃

検出器：TCD

検出器温度：200℃

2-2-4-2 水溶性タールの分析

水トラップ中の水溶性タールの分析には、全有機体炭素計（島津製作所製、TOC-VCPH）を用いて、有機体炭素・無機体炭素の総和である全炭素（Total Carbon、TC）と、無機体炭素（Inorganic Carbon、IC）の分析を行った。水溶性タール、つまり全有機体炭素（Total Organic Carbon、TOC）は、TC と IC からの差（TC-IC 法）より求められる。試料の各炭素量は TC と IC の検量線を用いて算出した。TC の標準液は、10.4mM フタル酸水素カリウムを使用して炭素濃度が 1000mgC/L の標準液を作成し、IC の標準液には、41.7mM 炭酸水素ナトリウムと 41.6mM 炭酸ナトリウムを混合することで 1000mgC/L の標準液を作成した。これらの各標準液を 10 倍希釈した溶液を用い、試料の測定の前に検量線を作成した。この際

の、検出限界は 100mgC/L であるため、この濃度を超える場合は試料溶液を 5ml ホールピペットを用いて 20 倍に希釈することで測定した。

2-2-4-3 炭素収支の算出

バイオマス試料であるヒノキは、熱分解/ガス化により、ガス、すす、チャー、重質タール、水溶性タールに分解する。そこで試料中の炭素量(Biomass-C)を元素分析値から算出し、また、熱分解時における各生成物についても炭素量(Gas-C、Soot-C、Char-C、Heavy tar-C、Light tar-C)を求めることで、原料からの炭素収支(Carbon balance)を算出することが出来る。しかしながら、本実験では、触媒に LY-Ni を使用しているため、褐炭由来の炭素(チャー)とヒノキ由来の炭素(すす)の分離が困難であり、ヒノキ由来すすの正確な炭素量を測定することができない。そのため、以下に示す実験結果では、すすの割合を除いた炭素収支を示す。

2-2-4-4 XRD 分析

触媒の結晶構造を、XRD(RIGAKU 社製 SmartLab)を用いて検討した。試料はあらかじめメノウ乳鉢により粉碎し、XRD 測定用ガラスフォルダーに充填し、XRD 測定に供した。X 線として、Cu-K α 線(管電圧 40kV、電流 30mA)を用い、走査速度 1deg/min スリット幅は発散(DS)1 deg/min、散乱(SS)1 deg/min、受光 0.3deg/min、の条件で測定を行った。また、得られた Ni 回折線より、下記に示す Scherrer の式(2-2)を用いて Ni 結晶子径を算出した。

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta \quad (2-2)$$

D : 結晶子径

λ : X線波長(1.54056 Å)

β : 回折線の半値幅

K : Scherrer 定数 (0.9)

2-3 結果と考察

2-3-1 LY-Ni 触媒を用いたヒノキ熱分解/ガス化実験

2-3-1-1 Ni 担持量の影響

Fig. 2-3 に、ヒノキ熱分解に Ni 担持量の異なる LY-Ni を触媒として用いた際の、炭素収支およびガス収量を示す。比較のために、触媒活性のない川砂のデータも併せて示す。Fig. 2-3 (a) に示す炭素収支より、川砂と比較して LY-Ni を用いることで、重質タールが減少し、ガス収量が増加しており、LY-Ni はヒノキの揮発分に含まれるタールに対して改質活性を有していることが分かる。さらに、その改質活性は Ni 担持量に依存し、担持量 20 wt% が最も高いタール改質活性を示す。すなわち、8.6wt% LY-Ni では、重質タール 20%、ガス 28% であるのに対し、担持量が多い 20 wt% LY-Ni では、重質タール 4%、ガス 36% となり、担持量の増加に伴い、改質活性が向上する。一方、27 wt% LY-Ni は 20 wt% と比較し、重質タールが増加し、活性が低下している。これは、担持量を多くすることで、Ni の凝集が起これ、Ni 表面積が減少したことに起因すると考えられる。さらに、Fig. 2-3(b) に示したガス収率より、LY-Ni を触媒として用いることで、主に H₂、CO が増加しており、最も高い活性を示す 20 wt% LY-Ni を用いた際は、川砂と比較して、H₂ 収量が 4.7 倍、CO 収量が 2.5 倍となった。以上より、イオン交換法と含浸法を組み合わせで調製した高 Ni 担持量を有する褐炭触媒は、従来のイオン交換法で調製した触媒と比較し、高いタール改質活性を示すことが明らかになった。

以下に結果に示す、ヒノキの熱分解/ガス化に対する改質温度および水蒸気導入の影響については、最もタール改質活性が高い 20 wt% LY-Ni を使用した。

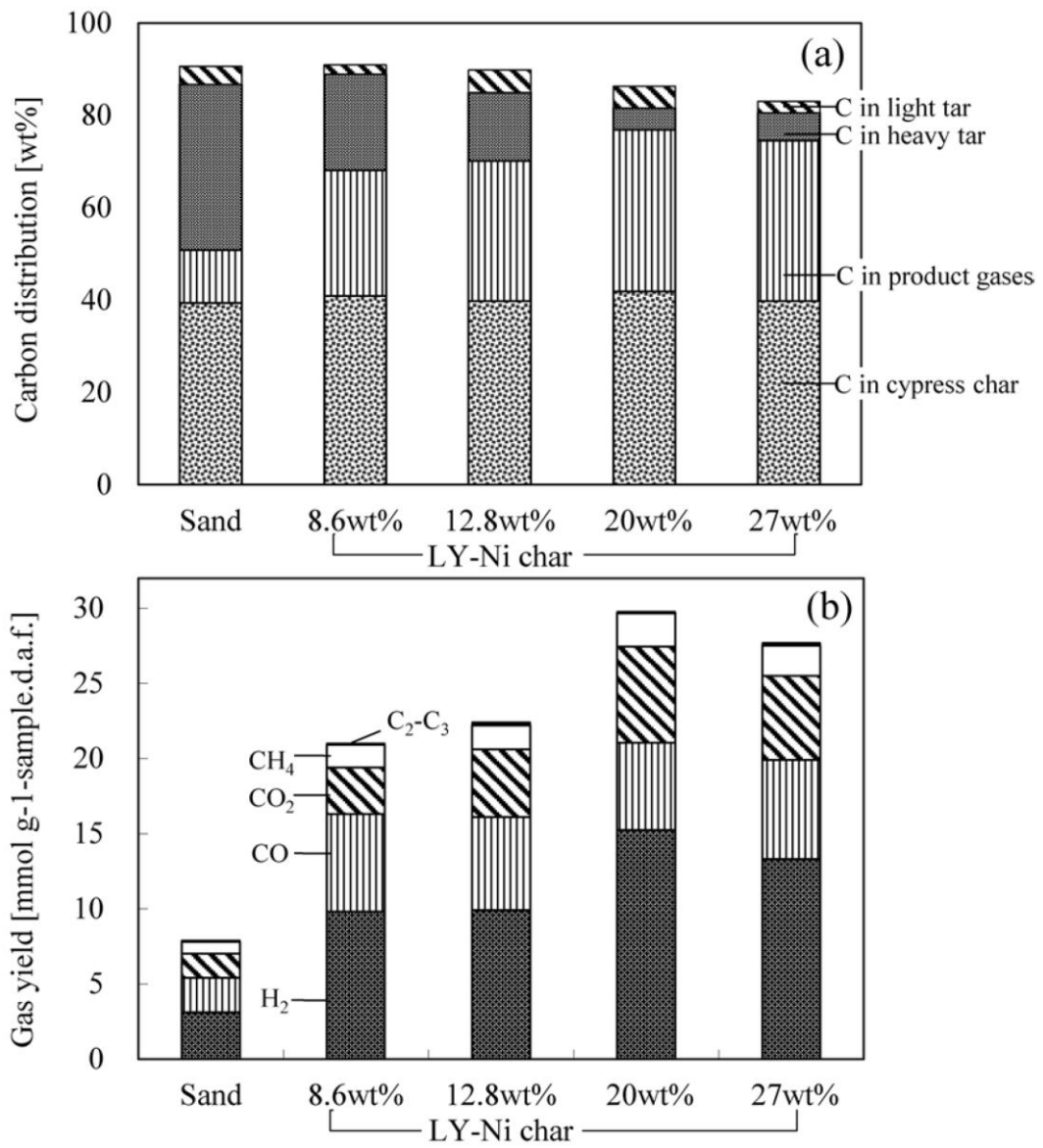


Fig. 2-3 異なる担持量の Ni 担持 LY 炭を用いた際の炭素収支とガス収量

2-3-1-2 タール改質温度の影響

Fig. 2-4, Fig2-5 に、異なる温度 (400, 450, 500, 600°C) で 20 wt%LY-Ni を用いてヒノキを熱分解/ガス化した際の炭素収支およびガス収量を示す。比較のために、触媒活性のない川砂を用いた際の実験結果も併せて示す。

Fig. 2-4 に示すように、川砂を用いた場合、400~500°Cの温度範囲では、重質ターが 35%、軽質ターが 5%、ガスが 11%程度の割合で発生しており、温度が炭素収支に及ぼす影響は少ない。一方、600°Cでは、重質ター 13%、軽質ター 14%、ガス 23%となり、重質ターが減少し、軽質ターとガスに転換している。これは、温度を増加させることで、重質ターの熱的なクラッキングが起き、より軽質な成分に転換したことが考えられる。Fig. 2-5 のガス収率の結果からも、川砂を用いた場合、改質温度 600°Cでは、より低い温度である 450-500°Cの場合と比較して、 H_2 と CO の収量が増加している。

Fig. 2-4 に示す炭素収支より、Ni-LY 触媒を用いることでいずれの温度においても、川砂と比較して重質ターが著しく減少しており、かつガス量が大幅に増加している。これより、Ni-LY 触媒は、400~600°Cのいずれの温度においても高い触媒活性を示すことが分かる。また、Ni-LY 触媒を用いた場合でも 400°Cにおいては 5%の重質ターが発生しているが、改質温度を 450°Cとすることで、重質ターは 1%へと減少する。しかしながら、改質温度を 450°C以上にしても、重質ターの量に変化はなかった。

Fig. 2-5 に示す各温度におけるガス収量のグラフより、LY-Ni 触媒を用いた場合、温度の増加に伴いガス収量が増加している。特に、 H_2 、 CO が大きく増加しており、改質温度 450°Cでは、 H_2 16 mmol g^{-1} 、 CO 5 mmol g^{-1} であったのに対し、改質温度を 600°Cとすることで、 H_2 25 mmol g^{-1} 、 CO 14 mmol g^{-1} まで増加した。

以上の結果より、イオン交換法と含浸法を組み合わせることで Ni 担持を行うことにより、400~450°Cという非常に低い改質温度でター成分は十分に低減可能な Ni 担持褐炭触媒を調製することができた。一方、ガス収量の観点からは、より高い温度でター改質を行う方が望ましいことが明らかになった。

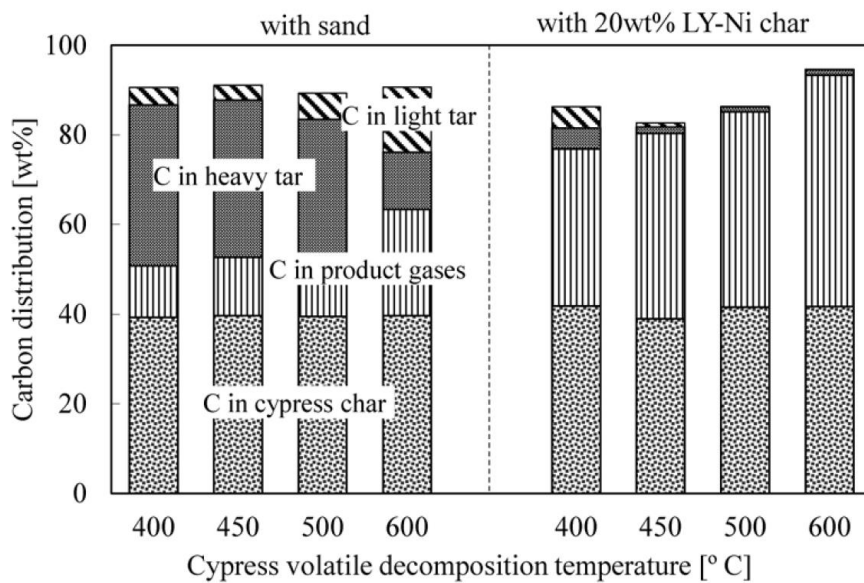


Fig. 2-4 改質温度が炭素収支に及ぼす影響

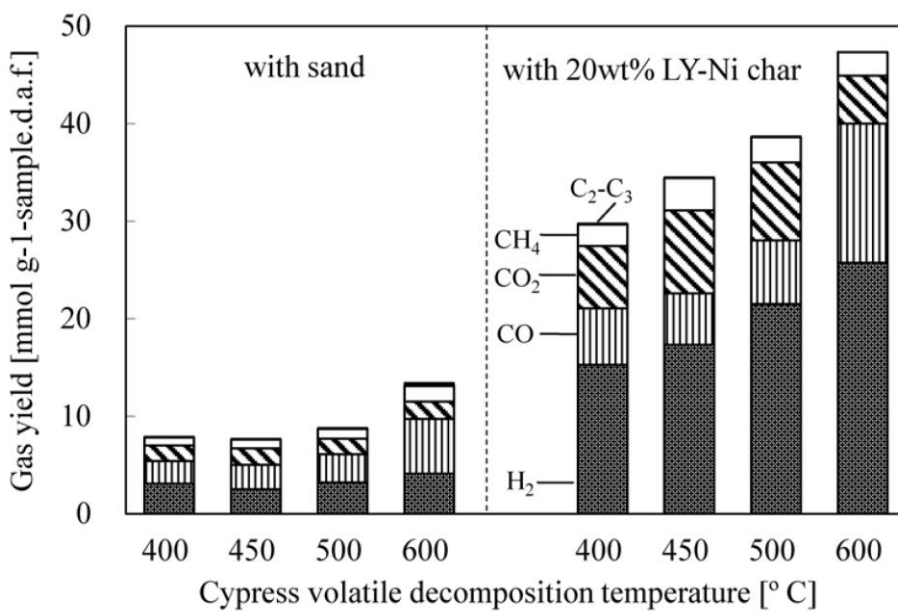
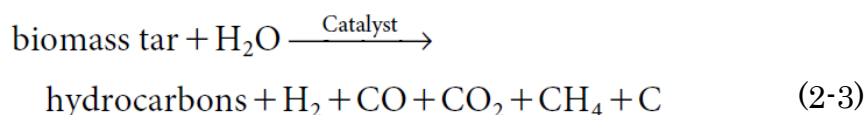


Fig. 2-5 改質温度がガス収量に及ぼす影響

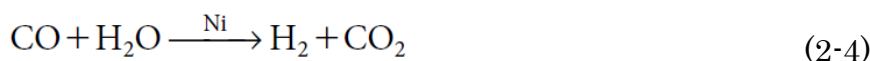
2-3-1-3 水蒸気添加効果

Table 2-2 にヒノキ熱分解/ガス化時における、炭素収支およびガス収量に対する水蒸気添加の効果を示す。この際のタール改質触媒は 20 wt% LY-Ni を用い、改質温度は 450°C とした。

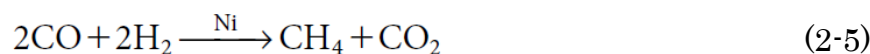
炭素収支の結果から、窒素雰囲気（水蒸気無し）と比較し、水蒸気を導入することで、重質タール、軽質タールともに減少し、ガスの割合が増加することが明らかになった。さらに、ガス収量を比較すると、水蒸気の導入により、H₂、CO₂、CH₄が増加し、CO が減少した。これは水蒸気の導入により、下記に示す、バイオマスタールの水蒸気改質、水性ガスシフト反応およびメタネーション反応が進行するためと考えられる [8]。



Water-gas shift reaction:



Methanation reaction:



以上より、ヒノキ熱分解時に水蒸気を導入することで、タールおよびガスの改質が進行し、タール量を減少させ、かつ高い H₂ 収量が得られることを明らかにした。

Table 2-2 改質温度 450°C 20wt%LY-Ni の炭素収支・ガス収量(水蒸気無・有)

Flowing gas		N ₂	N ₂ /H ₂ O
Gas yield [mmol/g-biomass, daf]	H ₂	17.3	20.7
	CO	5.3	2.4
	CO ₂	8.5	13.6
	CH ₄	3.3	4.7
	C ₂ -C ₃	0.1	0.1
Carbon distribution [%]	Biomass char	39.0	39.7
	Gas products	41.4	49.6
	Heavy tar	1.4	0.5
	Light tar	0.9	0

2-3-2 Ni 触媒の分散性

得られた触媒中の Ni 分散性に及ぼす影響を評価するため、透過型電子顕微鏡観察 (TEM) および XRD 測定を行った。

Fig. 2-6 に 400°C および 600°C で前処理した 20 wt%LY-Ni の TEM 像を示す。400°C で前処理した試料では、LY チャーマトリックス中に数 nm 程度の大きさで均一に分散した Ni 粒子が観察される一方、チャー外表面には 10 nm 程度のやや粗大な Ni 粒子も観察された。650°C で前処理試料では、450°C での試料と同様に、チャーマトリックス中には、数 nm 程度の Ni 粒子が存在しているが、チャー外表面には数十 nm 程度の Ni 粒子が確認された。これより前処理温度を高くすることで、チャー外表面に存在する Ni 粒子が凝集し、粗大化することが明らかになった。

Fig. 2-7 に各温度 (400, 500, 600, 650°C) で前処理した 20 wt%LY-Ni の XRD プロファイルおよび Table 2-3 にシェラー式より算出した Ni 結晶子径を示す。XRD プロファイルより、前処理温度の増加とともに、Ni に帰属されるピークが先鋭化しており、熱処理により Ni 粒子の凝集が進行していることが伺える。Ni のピークより算出した各前処理温度での結晶子径を比較しても、前処理温度の増加とともに Ni 結晶子径が増大しており、400°C から 650°C に前処理温度が上がることで、結晶子径は 5 nm から 9 nm と、およそ 2 倍程度の大きさとなっている。

Fig. 2-8 に各担持量 (8.6, 20, 27 wt%) の LY-Ni (前処理温度:450°C) の XRD プロファイルを示す。金属担持量の増加に伴い、Ni に帰属されるピークの先鋭化が起こり、特に 27 wt%担持試料では、シャープなピークが確認された。Table 2-4 のシェラー式より算出した Ni 結晶子径は、8.6, 20, 27 wt%の触媒でそれぞれ、5 nm, 5 nm, 7 nm であった。よって、20 wt%までの金属担持では、Ni の凝集は起こらないが、27 wt%の金属を担持することで金属の凝集が起きることがわかる。

金属のナノ結晶成長過程では、熱力学的要因、速度論的要因がある。Ni 担持では、速度論的要因であるイオン吸着の要因であるが、触媒として使用するため前処理としてか焼する工程において、結晶成長が見られることから熱力学的要因である表面エネルギーと担持量による分散距離が影響していると考えられる。

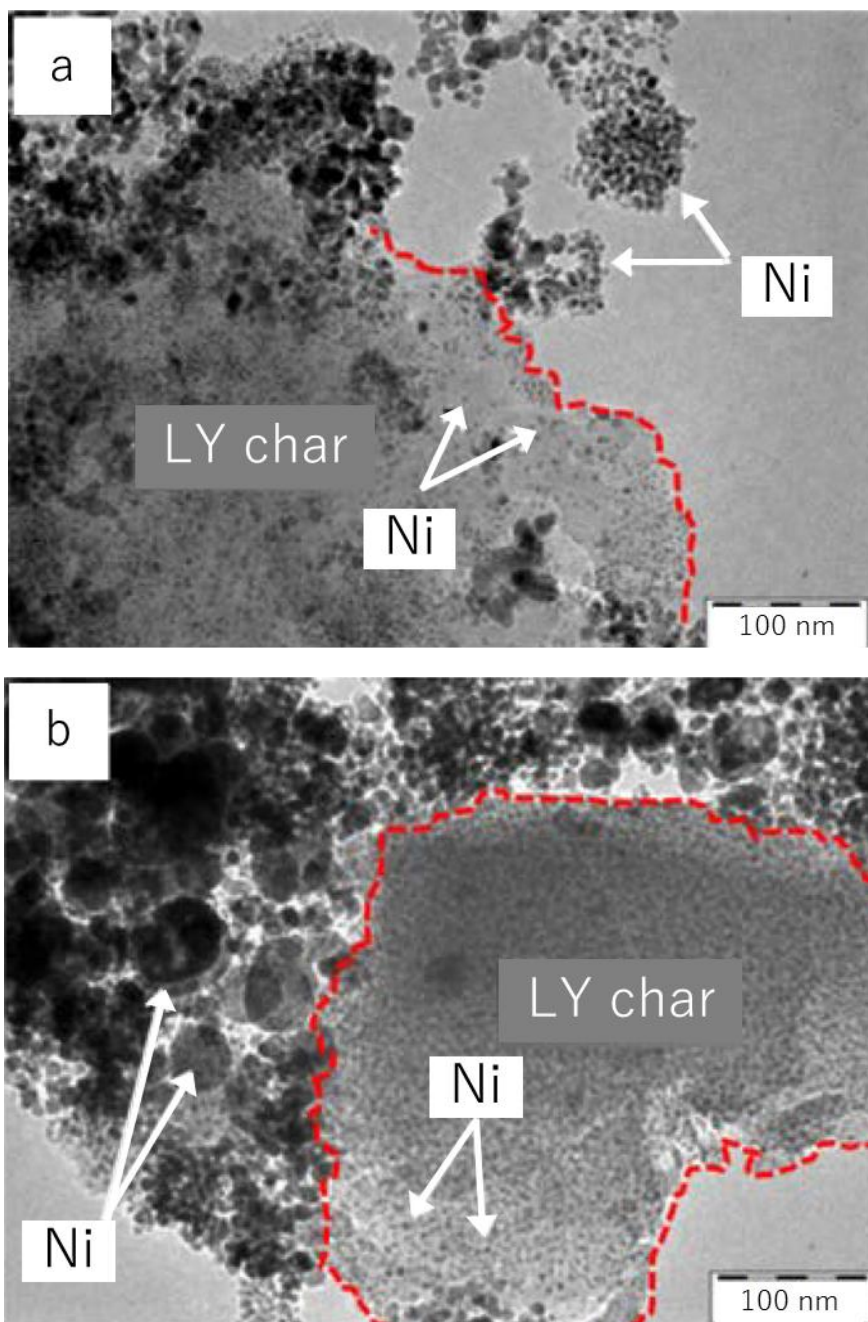


Fig. 2-6 前処理温度 400°C (a), 600°C (b)における 20wt%LY-Ni の TEM 画像

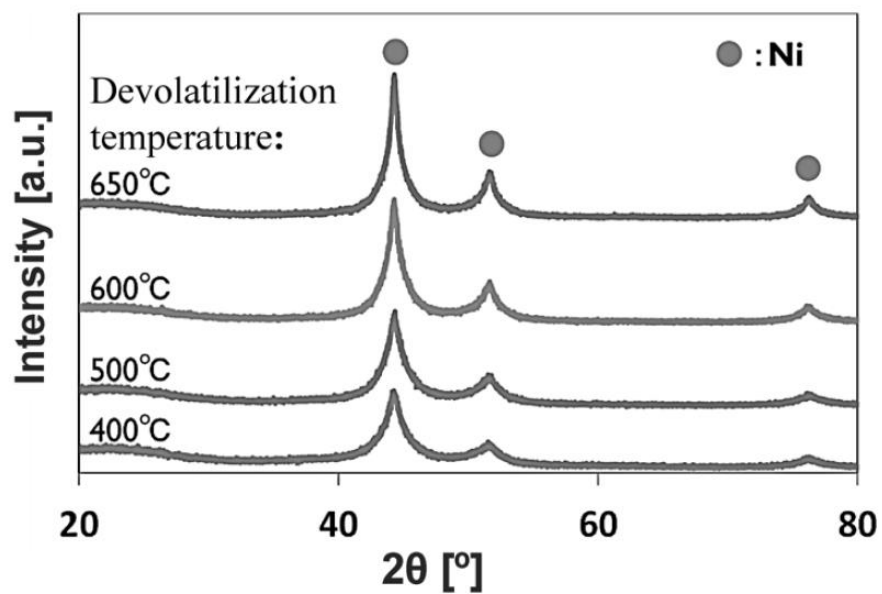


Fig. 2-7 各温度での 20 wt%LY-Ni XRD プロファイル

Table 2-3 各温度での 20 wt%LY-Ni Ni 結晶粒子径

前処理温度(°C)	400	500	600	650
Ni 結晶子径 (nm)	5	5	7	9

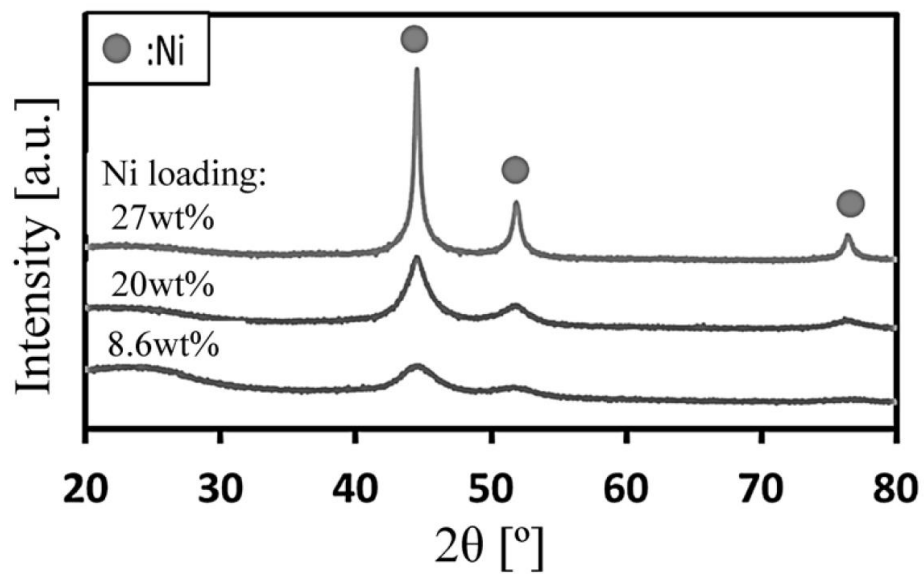


Fig. 2-8 前処理温度 450°Cでの各担持量における XRD プロファイル

Table 2-4 前処理温度 450°Cでの各担持量における Ni 結晶粒子径

Ni 担持量 (wt%)	8.6	20	27
Ni 結晶子径 (nm)	5	5	7

2-4 結言

イオン交換法と含浸法を組み合わせることで Ni 担持褐炭触媒 (Ni 担持量: 12.8–27 wt%) を調製し、これが従来のイオン交換のみで調製した触媒 (Ni 担持量: 8.6 wt%) よりも高いタール改質活性を示すことを明らかにした。特に、20 wt% Ni 担持褐炭チャーが最も高い改質活性を示し、これはイオン交換法と含浸法を組み合わせることで、Ni 粒子径を保持したまま Ni 担持量を増加できたことに起因すると考えられる。さらに、タール改質時に水蒸気の添加することで、未添加と比較して、タール量が低減し、かつガス収量が増加しており、水蒸気添加が有効であることを明らかにした。実用的に考えると、木質バイオマスはあらかじめ水分を一定以上含んでいること、および流動層方式での流動化用水蒸気を導入することが挙げられ、水蒸気雰囲気中でバイオマスがガス化されることが想定されるため、ここで得られた知見は重要である。後述する第 4 章では、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にけるプロセス経済性試算であり、本章で得られた改質温度、ガス収量をパラメーターの一部として使用した。

参考文献

- [1] L. Li, K. Morishita, H. Mogi, K. Yamasaki, T. Takarada, Low-temperature gasification of a woody biomass under a nickel-loaded brown coal char, *Fuel Process. Technol.*, 91 (2010) 889-894.
- [2] X. Xiao, J. Cao, X. Meng, D.D. Le, L. Li, Y. Ogawa, K. Sato, T. Takarada, Synthesis gas production from catalytic gasification of waste biomass using nickel-loaded brown coal char, *Fuel*, 103 (2013) 135-140.
- [3] D.D. Le, X. Xiao, K. Morishita, T. Takarada, Biomass gasification using nickel loaded brown coal char in fluidized bed gasifier at relatively low temperature, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 42 (2009) 51-57.
- [4] X. Xiao, X. Meng, D.D. Le, T. Takarada, Two-stage steam gasification of waste biomass in fluidized bed at low temperature: Parametric investigations and performance optimization, *Bioresour. Technol.*, 102 (2011) 1975-1981.
- [5] J.-P. Cao, X. Huang, X.-Y. Zhao, B.-S. Wang, S. Meesuk, K. Sato, X.-Y. Wei, T. Takarada, Low-temperature catalytic gasification of sewage sludge-derived volatiles to produce clean H₂-rich syngas over a nickel loaded on lignite char, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39 (2014) 9193-9199.
- [6] L. Li, T. Takarada, Conversion of nitrogen compounds and tars obtained from pre-composted pig manure pyrolysis, over nickel loaded brown coal char, *Biomass Bioenergy*,

56 (2013) 456-463.

[7] B.-S. Wang, J.-P. Cao, X.-Y. Zhao, Y. Bian, C. Song, Y.-P. Zhao, X. Fan, X.-Y. Wei, T. Takarada, Preparation of nickel-loaded on lignite char for catalytic gasification of biomass, *Fuel Process. Technol.*, 136 (2015) 17-24.

[8] L. Devi, K.J. Ptasinski, F.J. Janssen, A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes, *Biomass Bioenergy*, 24 (2003) 125-140.

第3章

鶏糞のガス化残渣物の肥料利用

3-1 緒言

第1章で述べた通り、畜産排せつ物（動物の糞尿）は産業廃棄物の中で排出量が2番目に多い。その糞尿のうち、90%以上が堆肥化されているものの、堆肥を使う耕作農家が限られているため、排出量の30%程度は農地に撒かれており、過剰施肥の状態となっている地域も存在する。そのため、畜産排せつ物の有効利用法の開発が求められており、その中の一つとしてガス化による可燃性ガスの転換が挙げられる。さらに、経済的な観点からガス化プロセスを成立させるためには、ガス化残渣から高付加価値品を回収することが必要である。

そこで、本章では、畜産排せつ物の一つであり、肥料成分（窒素、リン、カリ）が多く含まれる鶏糞に着目し、鶏糞ガス化による可燃性ガスの製造およびガス化残渣からの土壌栽培用肥料を回収すること目的とした。具体的には、鶏糞熱分解、ガス発生挙動の検討を行い、特にガス化時の、アルカリ度を決定する因子であるカルシウムの形態変化と肥料成分であるリンの放出挙動について着目した。実験にはNi/Al₂O₃触媒を用い、鶏糞ガス化時に発生するタールも同時に行った。またガス化残渣からの肥料回収に関しては、日量1トンのプロセスを使用して鶏糞灰を作成し、コマツナを使用した肥料効果試験を行った。これらの結果から得られたパラメータを第4章のプロセス経済性試算に用いた。

3-2 実験

3-2-1 試料

本研究では、バイオマス廃棄物として鶏糞コンポスト（HC）を使用した。HCは鶏糞を嫌気性、好気性消化によりコンポスト化したものである。Table 3-1にHCの工業分析値、元素分析値、灰組成および発熱量を示す。HCの灰の主成分はCaである。

Table 3-1 鶏糞コンポスト(HC)の工業分析値・元素分析値・灰組成・発熱量
水分は wet ベース、その他は dry ベース

Sample	HC
Proximate analysis (weight percent, wt.%*)	
Moisture	18.00
Volatile matter	55.24
Ash	38.87
Fixed carbon	5.89
Ultimate analysis (wt.%, db.)	
C	25.56
H	2.94
N	2.39
S	0.49
Si	0.37
Fe	0.18
Ca	21.36
K	3.42
P	2.20
Higher heating value (HHV, kJ/g, db)	10836

3-2-2 触媒

市販の Ni/Al₂O₃ (NO.C13-4、ズードケミー触媒ジャパン株式会社、ニッケル担持率：20±2 重量%) を鶏糞ガス化時に発生するタール改質触媒として用いた。比較のために、触媒活性のない川砂も同様に用いた。川砂及び Ni/Al₂O₃ 触媒は、両方とも粒径 0.5–1 mm の範囲とした。

3-2-3 実験方法

3-2-3-1 熱重量分析試験

熱重量分析装置 (TGD-9600s、アルバック理工(株)) を用い、HC の熱重量変化を測定した。HC 0.1g をアルゴン流通下、室温から 900°Cまで 10 °C/min で昇温し、その際の重量変化を記録した。

3-2-3-2 鶏糞コンポストの熱分解/ガス化試験

鶏糞コンポストの熱分解と、その際に発生するタールの改質を行うため、Fig.3-1 に示す固定層流通式二段反応器を用いて実験を行った。反応器 (内径 20mm、長さ 900mm) の上段には HC サンプル 1 g を設置し、下段には触媒として市販の Ni/Al₂O₃ (NO.C13-4、ズードケミー触媒ジャパン株式会社、ニッケル担持率：20 ±2 重量%)、もしくはタール改質活性のない川砂を設置した。石英反応管内をアルゴンガスで置換後、アルゴン流通下、20 °C/min で 650°Cまで昇温し、保持した。その後、上段を 10°C/min で 900°Cまで昇温することで、HC の熱分解を行った。熱分解により放出された揮発分は、650°Cに保持された触媒層を通過し、石英ウールトラップ、氷浴トラップを介して、最終的にガスバックに捕集した。水蒸気改質試験では、反応器上段層より 50 mm 下の取り付けられた枝管より、上段温度が 100°C に到達後 30 kPa の蒸気を供給することで、上述の熱分解試験と同様の手順により行った。

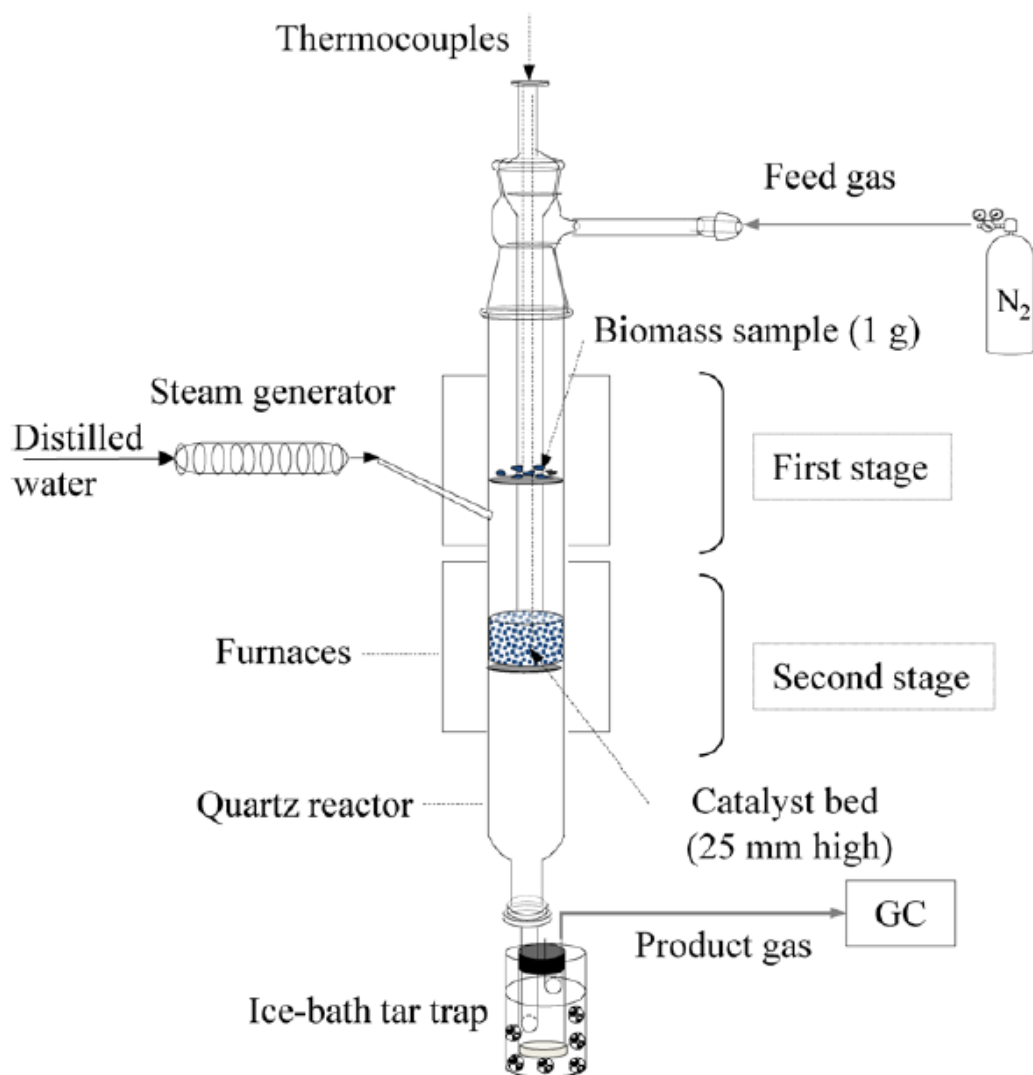


Fig.3-1 固定層流通式二段反応器

3-2-4 分析方法

3-2-4-1 ガス分析

生成ガスは、熱伝導度検出器（TCD）および水素炎イオン化検出器（FID）（GC-2014B、島津製作所）を備えたオフラインのガスクロマトグラフを用いて分析した。

ガスサンプリングの前に、未分解タール物質を氷浴による水トラップによりサンプリングガスより除去した。

3-2-4-2 XRD 分析

X 線回折分析装置 (XRD; M03XHF22、マックサイエンス株式会社、CuK α 線、40 kV、30mA) と自動ガス蒸気吸着測定器 (BELSORP-MAX、日本ベル、-196°C 液体窒素) を、鶏糞チャーおよび灰の特徴付けのために使用した。

3-2-5 コマツナ生育試験

日量 1 トンの鶏糞灰化・炭化装置により製造された鶏糞灰を用いて、コマツナに対する生育障害、特にリン酸の肥効効果の確認を行なった。

Fig. 3-2 に構成図、Fig. 3-3 に装置外観写真を示す。

日量 1 トンの鶏糞灰化・炭化装置は、設置スペースは 5m \times 5m で、一番高い排気口で 3m の高さであり、時間当たりの鶏糞処理能力は、40kg である。鶏糞を連続的にキルン型ガス化炉に投入できる。処理量は、投入速度、キルンの回転速度、キルン炉温度により任意に調整でき、炭化を行う際は、投入速度、キルン回転速度を速くし、キルン炉の通過時間を短くする。おおむね 20 から 40 kg までの範囲で調整可能である。対向流式キルン炉であり、熱風と処理物が対向に流れる。キルン炉内径は 300 mm で長さ 1500 mm、投入側から排出側に向けて若干傾斜がある。内部には攪拌羽がついており、処理物は攪拌されながら炭化・灰化される。キルン炉は処理物の出口側で温度コントロールされており、これをガス化温度として使用した。キルン型ガス化炉からの熱分解ガスは触媒層を通り、バーナにより燃焼させ、ガス化用の熱源として利用することで、通常キルン型鶏糞焼却炉の 50% 程度ランニングコストを低減して操作できる低温ガス化炉である。内燃式のため、若干の酸素は残存し、空気混入による窒素もあり、ガス化にて取り出されるガスは、窒素で濃度は薄まり、自燃性のない低熱量なガスとなる。ガス化温度を 600°C とし、鶏糞をキルン型ガス化炉に連続投入し、鶏糞灰の製造を行った。ガス化において製造された可燃性ガスは、Ni/Al₂O₃ 触媒にて改質され、ガス化炉に使用するバーナの燃料とした。ターレットトラブルもなく、安定した運転をおこなった。焼却炉と同じ大気汚染基準値も十分下回る性能であった。キルン型では、投入物の滞留時間によって、炭、灰の製造を選択することができる。滞留時間を短くすることで、鶏糞炭、滞留時間を長くすることで鶏糞灰を製造する。このようにして一定量の鶏糞灰を製造し、化成肥料原料とした。

Table 3-2 は日量 1 トンのロータリーキルン式低温ガス化炉の運転条件例である。ガス化炉温度と処理時間を設定し、4 時間同条件で運転し、ガス化残渣を得た。条件例 1 から 3 では、ガス化炉温度、処理時間を変更してもタール堆積は少なく運転でのトラブルは発生しなかった。運転条件例で 4 においてはガス化炉温度を 800℃としたところ、ガス化残渣である鶏糞灰には炭酸カルシウムが 1.3%で酸化カルシウムが 46.2%と変化した。運転条件例 5 において、ガス化炉温度 480℃では、鶏糞灰には炭酸カルシウム 37.2%で酸化カルシウム 6.5%であり、低温でガス化することで炭酸カルシウムの形態でガス化残渣である鶏糞灰に残存することを確認した。

Table 3-2 日量 1 トンロータリーキルン式ガス化炉運転条件例

運転条件例		1	2	3	4	5
ガス化炉温度	℃	690	500	500	800	480
処理時間	分	45	15	120	60	120
酸素濃度	vol%	2.3	2.5	2.8	8.9	12.7
触媒	-	有	有	有	無	無
タール堆積	-	少	少	少	多	極多
炭酸カルシウム	wt%	-	-	-	1.3	37.2
酸化カルシウム	wt%	-	-	-	46.2	6.5

使用する土壌は、ワグネルポット (1/5000a) に、黒ボク土 3 kgとした。コマツナへの施肥基準量が N-P-K=20-20-15 (15 kg/10a) と同等になるように、1 ポットにつき N-P-K=0.4-0.4-0.3 (g) となるように施肥した。リン酸の形態は、すべて鶏糞灰由来とし、窒素分の不足については硫安で調整した。化成肥料の施肥量を基準として、鶏糞灰を使用したサンプル肥料との比較を行った。自然乾燥した試験用土壌 3.0 kgと試験肥料をポリ袋でよく振り混ぜワグネルポットに充填した。ポットの土壌を噴霧器で湿らせた後、コマツナ種子を 1 ポット当たり 5 か所、1 か所当たり 3 粒は種した。は種後、発芽、作物の生育状況を調査した。生育の際、1 か所の 2 本を途中で間引き、最も生育のいい固体を 1 本残し、1 ポット当たり 5 本にては種から 15 日後に最終確認を行った。

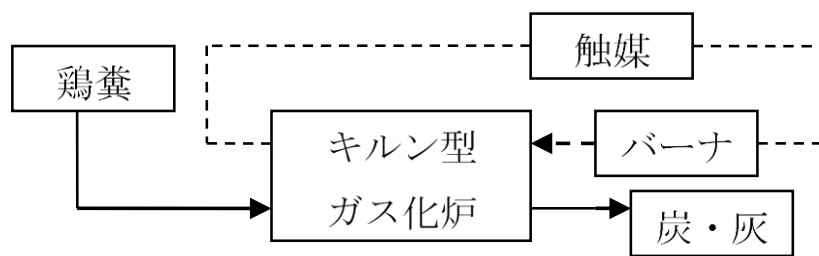


Fig. 3-2 日量1トン鶏糞灰化・炭化装置構成図



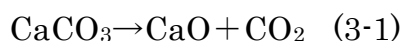
Fig. 3-3 日量1トン鶏糞灰化・炭化装置外観写真((株)キンセイ産業製)

3-3 結果と考察

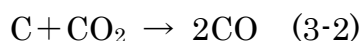
3-3-1 鶏糞の熱重量分析

Fig. 3-4(a)に、HC の昇温熱分解実験により得られた熱重量曲線とその微分 (DTG) 曲線を示す。DTG 曲線では、二つの鋭いピークがあり、第1ピークは約 200°Cで始まり、290°Cで最大値に達し、その後 500°C付近まで重量減少が続いた。200°Cから 500°Cまでの重量減少は、およそ 33.8 wt%であり、これは HC 中の揮発性物質の発生に由来する。これらの熱分解の結果は、三つの主要なバイオマス材料の成分、ヘミセルロース、セルロースおよびリグニンを考慮することによって理解することができ、500°C以下の重量損失は、一般的に、これらの主要な構成要素の揮発によるものと考えられる[1]。

Fig. 3-4(b)に、HC の昇温熱分解時に発生したガス種を示す。興味深いことに、200°Cから 500°Cの間では、最初に約 35%の特徴的な重量変化があり、その後 10%の重量変化が見られた。660~780°Cの間で 21.6wt%の重量が減少している。これは、下記の式(3-1)に示されるように HC 中に含まれる炭酸カルシウムの分解によるものと考えられる。



一方、この温度域での主な発生ガスは、CO であった。これは、炭酸カルシウムの熱分解により生成した CO₂が、下記の式(3-2)に示すように HC チャーと反応することで CO となったためと考えられる。一般的に式(3-2)の反応は、今回観察された重量減少の温度域 (600-780°C) では進行しない。しかしながら、今回の反応では試料中に CaO が存在するため、CaO の触媒作用により、式(3-2)の反応が低温 (~780°C) で進行したと考えられる。



重量変化がほとんど見られない 500°Cから 650°Cであれば、鶏糞にはエネルギーとなる揮発分がほとんどガス化済みとなり可燃性ガスを十分取り出せるため、低温ガス化に適した温度と考えられる。

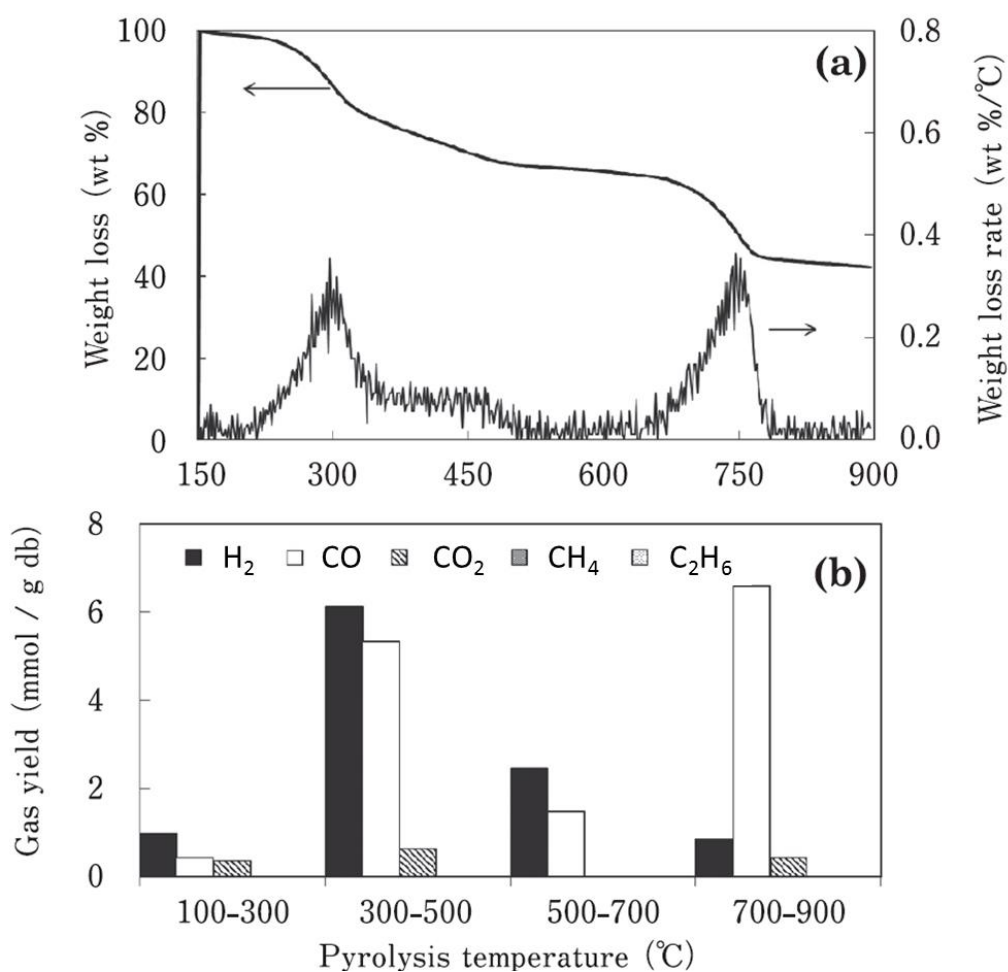


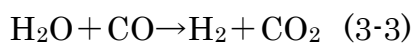
Fig. 3-4 鶏糞コンポスト(HC)の熱重量変化と生成ガス

3-3-2 鶏糞の熱分解/ガス化特性

Fig. 3-5 に、HC 由来タール改質実験における、Ni/Al₂O₃触媒を用いた場合のガス収量を示す。ガス収量を比較すると、水蒸気の導入により、H₂、CO₂が増加し、COが減少している。これは、式(3-3)の水性ガスシフト反応の進行によるものと考えられる。

また、アルゴン雰囲気において、計算上では、鶏糞コンポストの揮発成分中の炭素の95.4%以上がガス生成され、触媒上にわずかな炭素が堆積した。対照的に、反応器に水蒸気を供給した時には、揮発成分は完全にガスに生成され、触媒上にも炭素堆積がなかった。

これらの試験において、水素と炭酸化合物が主の生成ガスとして得られた。



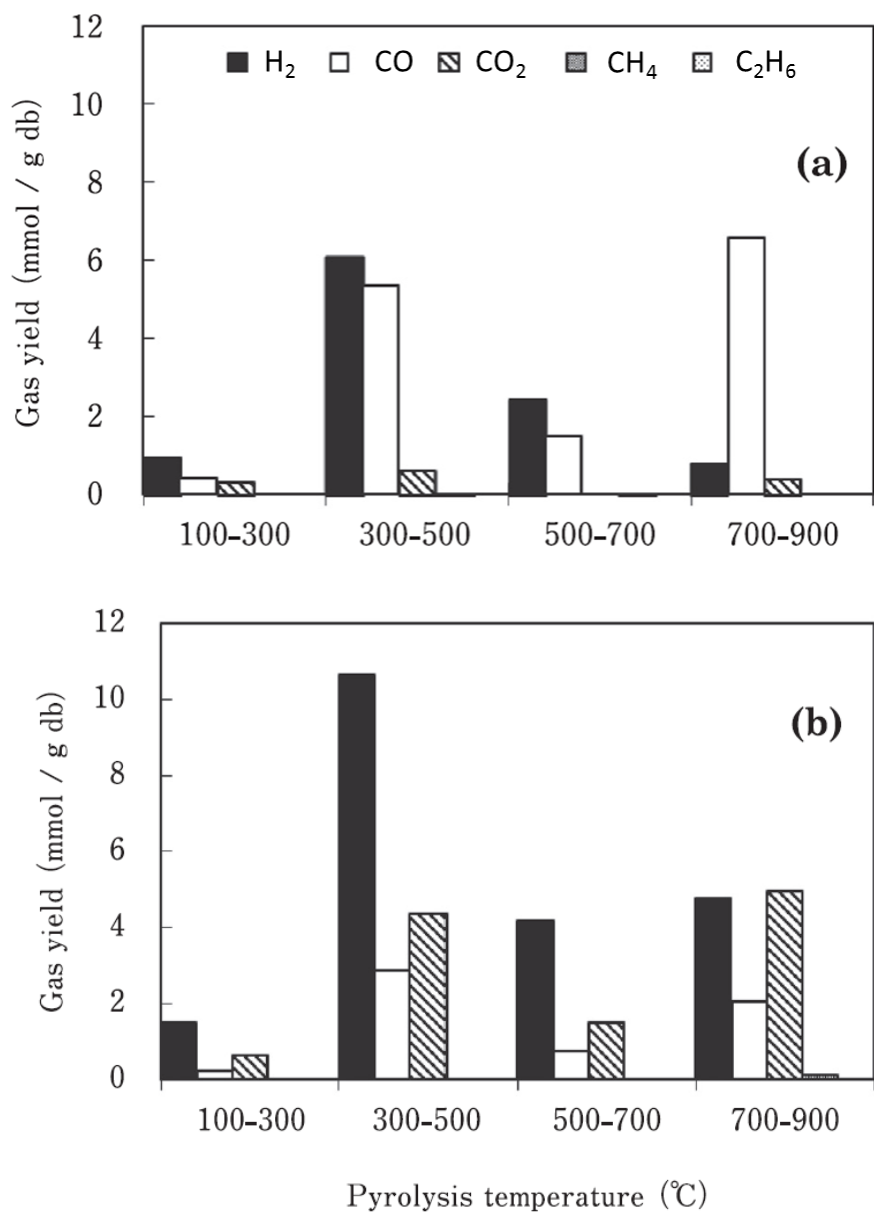


Fig. 3-5 NiAl₂O₃触媒 650°Cにおける鶏糞コンポスト(HC)の熱分解ガス収量
アルゴン雰囲気(a),水蒸気添加(b)

鶏糞コンポストを各条件でガス化した際の冷ガス効率を下記の式(3-4)に従い、算出した。Table 3-3 に計算結果を示す。

$$\text{冷ガス効率} = (\text{生成ガスの発熱量}) / (\text{鶏糞コンポストサンプルの発熱量}) \times 100(\%) \quad (3-4)$$

川砂を使用した場合 (Case A) と比較し、Ni/Al₂O₃ 触媒を使用すること (Case B) で、生成ガスの発熱量はおよそ 1.9 倍の 6981.5 kJ/g-HC となり、冷ガス効率は 64.4 %に増加することが明らかになった。30 kPa の水蒸気を導入した場合 (Case C)、生成ガスの発熱量は 7870 kJ/g となり、冷ガス効率は 72.6 %まで向上した。

Table 3-3 各条件における生成ガス高位発熱量と冷ガス効率
(CaseA:川砂,Ar,CaseB:Ni/Al₂O₃,Ar,CaseC:Ni/Al₂O₃,Ar,30kPa steam)

	Case A	Case B	Case C
HHV of product gas (kJ/g-HC, db)	3701.2	6981.5	7870.5
Cold gas efficiency (%)	34.2	64.4	72.6

3-3-3 鶏糞の熱分解/ガス化残渣の特性

Fig. 3-6 に、未処理の HC と 900°C でチャー化した HC の XRD プロファイルを示す。未処理の HC では、CaCO₃ と Ca₃(PO₄)₂ に帰属されるピークが観察された。900°C でチャー化した試料では、CaO と Ca₃(PO₄)₂ に帰属されるピークが観察され、Ca の結晶形態が熱処理により変化している。これは、熱処理により炭酸カルシウムの脱炭酸反応 (CaCO₃ → CaO + CO₂) が進行したためと考えられる。また、Ca₃(PO₄)₂ のピークは、熱処理を行うことでより明確に観察される。これは、HC 中に存在する有機リンが熱分解過程で放出される際に炭酸カルシウムに捕捉され、リン酸カルシウムを形成したためと考えられる。Table 3-4 に熱処理時の HC 中に存在するリン存在量の変化を示す。900°C まで熱処理しても HC 中のリンはおよそ 87-95 %程度残存していることが分かる。これは上述のように、Ca により揮発性の P がトラップされ、安定な Ca₃(PO₄)₂ を形成したためと考えられる。このように熱処理後の

鶏糞には P が濃縮されているため、肥料として有用であると考えられる。

鶏糞たい肥中のリンは、二塩基性リン酸カルシウム、アモルファスリン酸カルシウム、ならびに弱く結合した水溶性のリン酸塩を含む無機物（35-41%）の形が主であり [2]、有機化合物（58-65%）、主としてフィチン酸塩である [3]。

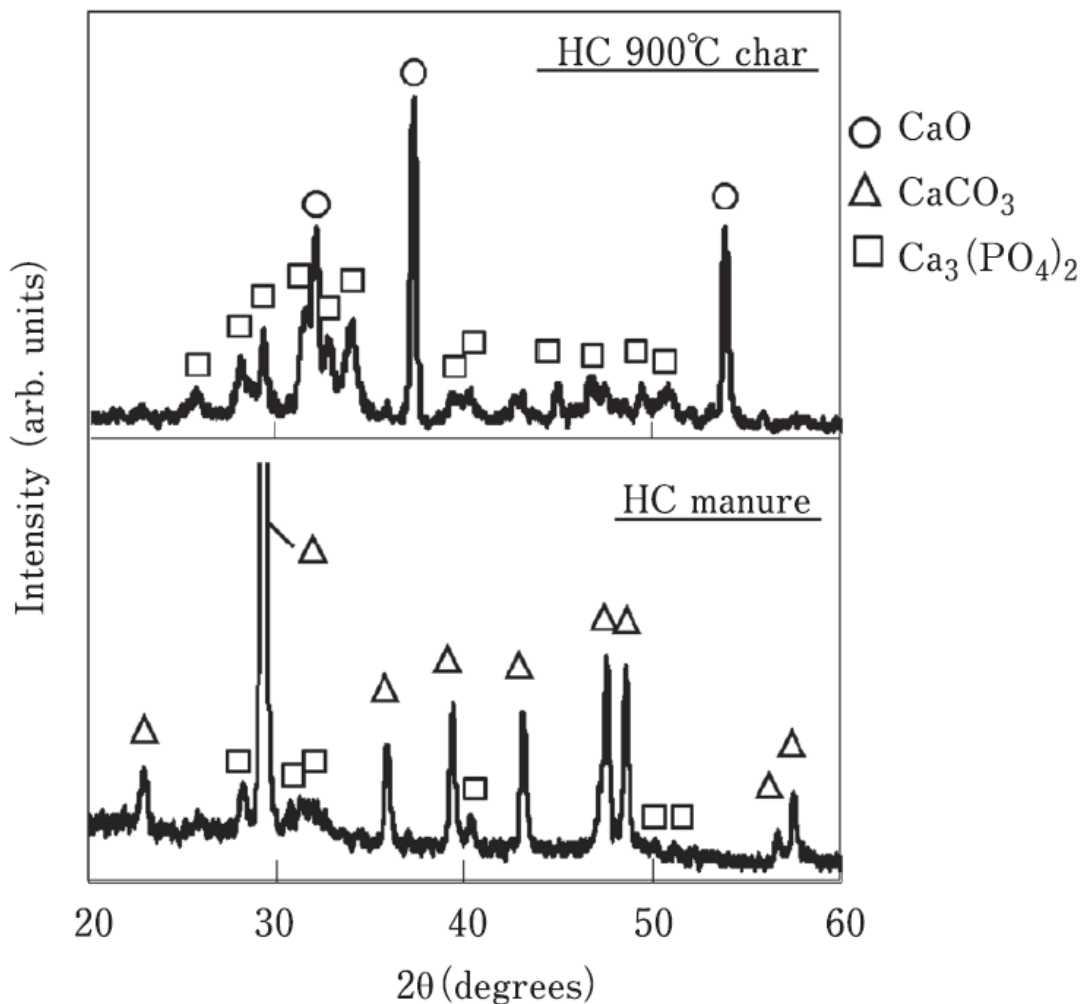


Fig. 3-6 鶏糞コンポスト(HC)の未処理と 900°C前処理の XRD プロファイル

Table 3-4 前処理温度での HC 中のリン存在量

前処理温度(°C)	室温	500	700	900
リン(g)	2.2	1.91	2.08	1.99

3-3-4 鶏糞ガス化残渣物の肥料効果

鶏糞コンポストは、主要な栄養素（窒素、リン、カリ）、二次栄養素（カルシウム、マグネシウム、硫黄）、微量元素（同、亜鉛、モリブデン）を含むため、土壌添加剤として使用されている[4]。本研究では、日量1トンのロータリーキルン式低温ガス化炉により得られた鶏糞灰を小松菜生育のための化成肥料として使用した。Table 3-5に鶏糞灰1、鶏糞灰2の主要栄養素を示す。リン、カリにおいては、鶏糞灰1、鶏糞灰2ともに同程度の濃度となっている。この栄養素をもとに、鶏糞ガス化残渣物として、鶏糞灰1、2とし、Table 3-6に示す化成肥料とリンベースで同等となるようにサンプル肥料に混合して施肥した。

Fig. 3-7 に茎葉長と収量の平均値を示す。基準の化成肥料に対して、サンプル1では10%程度小さくなり、サンプル2においては10%程度大きくなっている。Fig. 3-8 に総収量と指数を示す。サンプル1では、基準の化成肥料に対して20%減であり、サンプル2では10%増の結果となった。Fig. 3-9 は15日間生育した後のコマツナの外観写真である。試験開始から終了までの経過観察も含めて、発芽障害のような植害等は見られず、化成肥料でのコマツナと比較しても極端な生育の差は見受けられない。

Table 3-5 鶏糞灰1, 2の主要な肥料成分

項目	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	MgO
鶏糞灰1	2.91	13.41	11.22	4.24
鶏糞灰2	2.05	13.86	10.98	3.97

Table 3-6 試験肥料の施肥量

試験肥料	施肥量
化成肥料(基準)	硫安：1.90(g) 過石：2.36(g) 塩加：0.5(g)
サンプル1	硫安：1.64(g) 鶏糞灰1：2.89(g)
サンプル2	硫安：1.50(g) 鶏糞灰2：2.99(g)

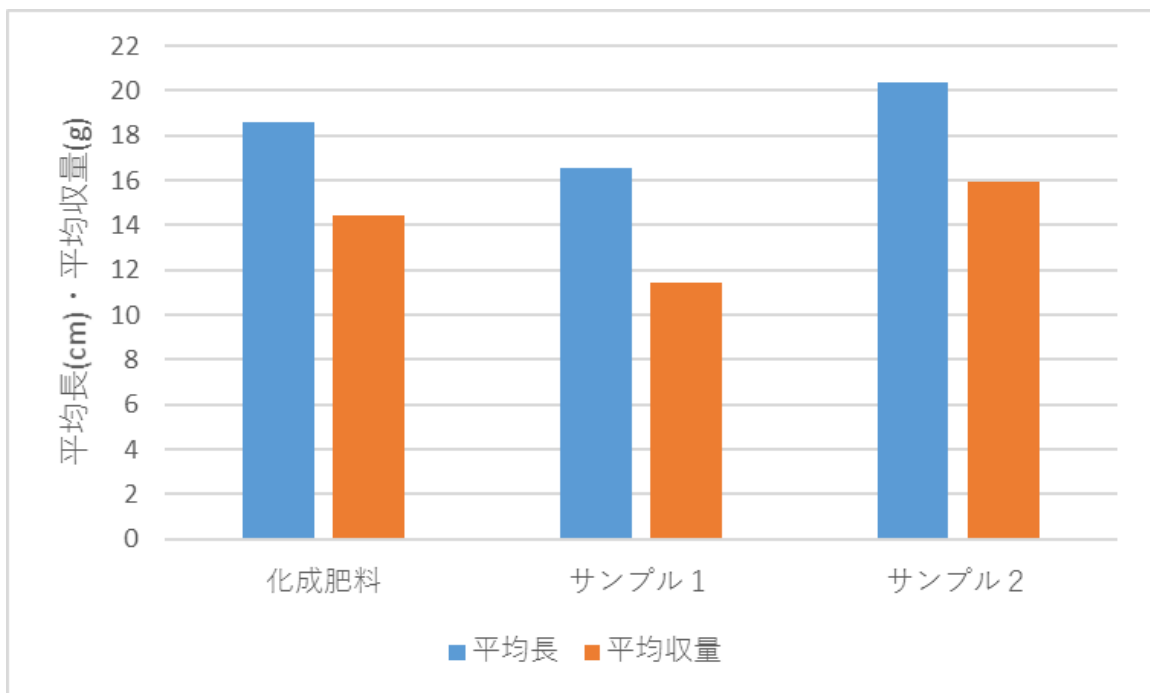


Fig. 3-7 茎葉長平均長と平均収量の比較

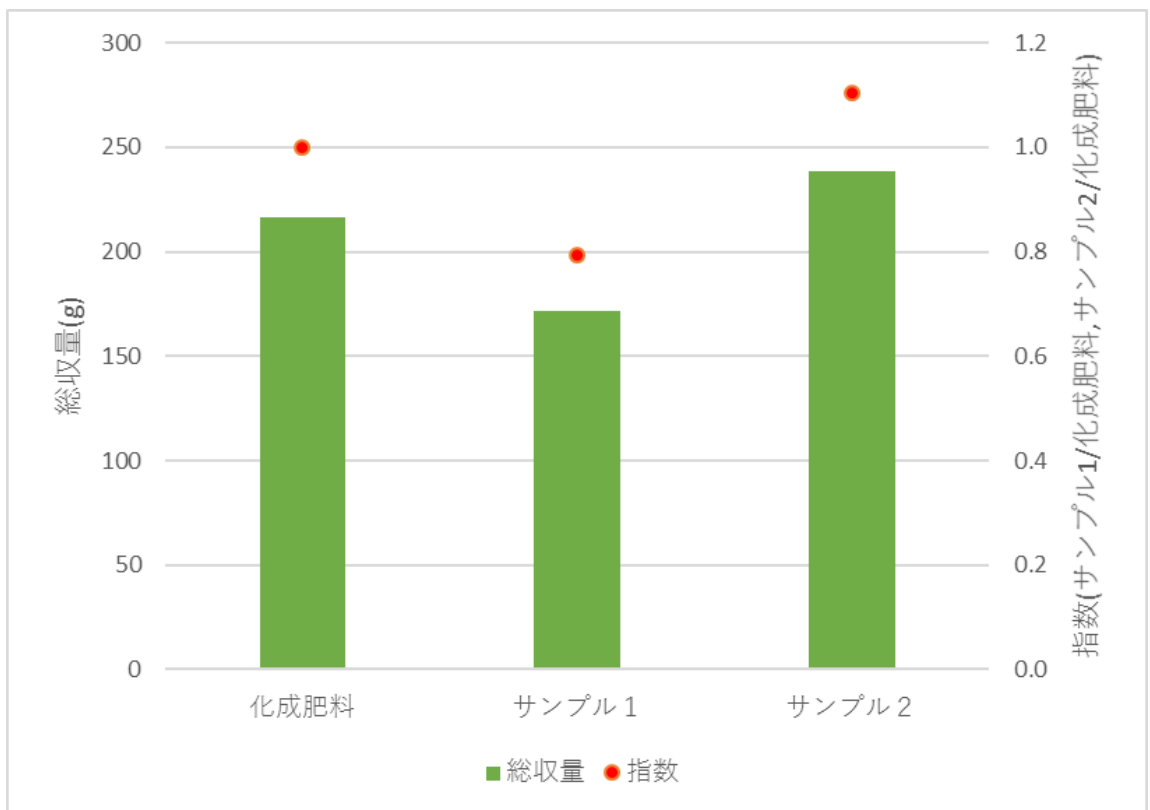


Fig. 3-8 総収量と化成肥料に対する指数の比較

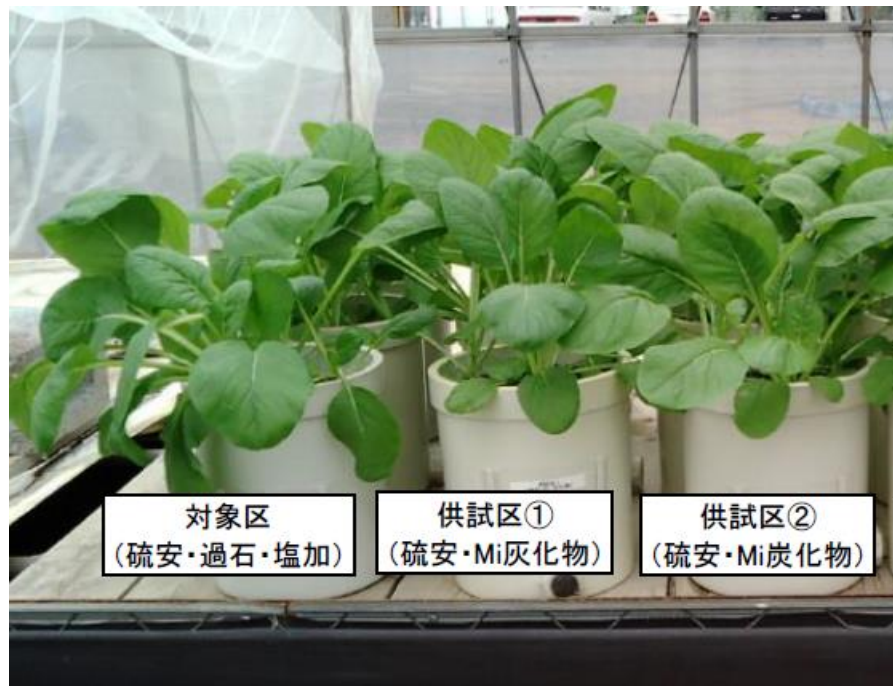


Fig.3-9 コマツナの生育試験終了後の外観(15日後)

得られた葉茎長、収量について、化成肥料、サンプル1、サンプル2における有意差検定を行い、肥効に差がないかを検討した。

有意差検定に用いたコマツナの茎葉長測定データを Table 3-7、収量測定データを Table 3-8 に示す。

f検定にて、等分散かそうでないかを判定し、t検定にて一般的に用いられる有意水準5%として有意差を判定した。

f検定結果を Table 3-9、t検定結果を Table 3-10 に示す。

結果として、茎葉長、収量どちらに対しても化成肥料とサンプル1、サンプル2それぞれに対し、有意水準5%を上回ったため有意差なしであり、サンプル1、サンプル2は化成肥料と比べてコマツナに対する肥効には差がないという結果が得られた。

サンプル1とサンプル2では、有意水準5%を下回ったため有意差ありとなり、コマツナに対する肥効に差があるという結果が得られた。

Table 3-7 コマツナの茎葉長測定データ

茎葉長(cm)			
NO	化成肥料	サンプル 1	サンプル 2
1	26.2	23.4	25.7
2	20.3	21.2	23.7
3	27.8	18.8	21.8
4	28.5	20.8	23.2
5	16.5	24.5	27.2
6	26.7	26.7	26.0
7	25.4	26.8	27.2
8	24.6	24.7	26.7
9	23.8	23.4	26.3
10	24.3	21.1	25.5
11	19.3	21.8	26.3
12	20.7	24.5	24.3
13	21.8	15.5	26.1
14	21.4	17.6	21.2
15	13.2	13.6	20.8

Table 3-8 コマツナの収量測定データ

収量(g)			
NO	化成肥料	サンプル 1	サンプル 2
1	20.9	15.0	17.0
2	15.6	9.3	14.5
3	23.4	7.7	9.6
4	22.6	9.0	13.2
5	4.5	14.1	15.4
6	22.3	20.9	16.4

7	20.6	15.2	21.2
8	14.0	14.1	19.8
9	14.0	8.7	19.4
10	12.5	10.3	14.7
11	10.5	16.0	18.8
12	11.4	15.0	16.3
13	11.8	6.0	16.1
14	9.7	6.9	14.7
15	2.7	3.6	11.7

Table 3-9 f 検定結果

項目	組合せ		P(F<=f)	比較	有意水準	判定
			片側			
茎葉長	化成肥料	サンプル 1	0.367	>	0.05	等分散
	化成肥料	サンプル 2	0.008	<	0.05	等分散でない
	サンプル 1	サンプル 2	0.018	<	0.05	等分散でない
収量	化成肥料	サンプル 1	0.122	>	0.05	等分散
	化成肥料	サンプル 2	0.005	<	0.05	等分散でない
	サンプル 1	サンプル 2	0.067	>	0.05	等分散

Table 3-10 t 検定結果

項目	組合せ		P(T<=t)	比較	有意水準	判定
			片側			
茎葉長	化成肥料	サンプル 1	0.239	>	0.05	有意差なし
	化成肥料	サンプル 2	0.052	>	0.05	有意差なし
	サンプル 1	サンプル 2	0.006	<	0.05	有意差あり
収量	化成肥料	サンプル 1	0.080	>	0.05	有意差なし
	化成肥料	サンプル 2	0.216	>	0.05	有意差なし
	サンプル 1	サンプル 2	0.002	<	0.05	有意差あり

3-4 結言

鶏糞の低温ガス化において、ガス化温度は 450-600°C の範囲が適することがわかった。市販の Ni/Al₂O₃ 触媒を用い、改質温度 650°C でタールの水蒸気改質を行った場合、72.6% の冷ガス効率を得られることが明らかになった。また、鶏糞中のカルシウム形態は熱処理温度により異なり、カルシウムは主に 700°C 以下では CaCO₃、それ以上の温度域では、脱炭酸により CaO として存在することが明らかになった。また、リンの大部分は鶏糞中の炭酸カルシウムに捕捉され、リン酸カルシウムとなるため、熱分解過程におけるリン含有量の変化はほとんどないことが明らかになった。

鶏糞灰を用いたコマツナの肥育試験を行った結果、鶏糞灰は化成肥料と比較して、同等のコマツナ生育効果を示し、鶏糞ガス化残さから高付加価値である化成肥料原料が得られることを明らかにした。このガス化残渣からの肥料原料回収により、低温ガス化プロセスにおける経済性が大きく向上すると考えられる。

参考文献

- [1] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D.H. Lee, C. Zheng, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*, 86 (2007) 1781-1788.
- [2] S. Sato, D. Solomon, C. Hyland, Q.M. Ketterings, J. Lehmann, Phosphorus speciation in manure and manure-amended soils using XANES spectroscopy, *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2005) 7485-7491.
- [3] B.L. Turner, A.B. Leytem, Phosphorus compounds in sequential extracts of animal manures: Chemical speciation and a novel fractionation procedure, *Environ. Sci. Technol.*, 38 (2004) 6101-6108.
- [4] N.S. Bolan, A.A. Szogi, T. Chuasavathi, B. Seshadri, M.J. Rothrock, P. Panneerselvam, Uses and management of poultry litter, *World's Poultry Science Journal*, 66 (2010) 673-698.

第 4 章

經濟性試算

4-1 緒言

エネルギー的に低品位な木質バイオマスや畜産バイオマスを安価な触媒を用いて低温ガス化することでクリーンなガスを製造し、ガス化残渣物から高付加価値材料を回収するプロセスである、低温ガス化による燃料ガス/機能性材料併産プロセスに対して、実用化に関する経済性試算を行った。具体的には、プロセスの提案および本プロセスを用いたエネルギー販売と材料販売を行う事業モデルの設定を行い、経済性評価を設備投資や設備のランニングコストの観点から、設備投資に対する事業による投資回収年数を検討した。

4-2 低温ガス化プロセス

低温ガス化による燃料ガス/機能性材料併産プロセスの実用化に向けて、想定されるプロセスを Fig. 4-1 に示す。

バイオマスは、受入ホッパーに貯留され、フィーダーを介してガス化炉に投入される。ガス化炉に投入されたバイオマスは、熱分解し、ガスとチャーが製造される。ガス化炉は、内部循環流動層方式とし、ガス化炉で製造されたガスは、触媒により改質され、サイクロンにて同伴された流動媒体の砂は取り除かれ、ガスタンクを介して最終的にガスエンジンで発電に用いられる。ガス化炉と燃焼炉は流動媒体である珪砂が循環する形式である。珪砂の循環とともにガス化炉からは、ガス化残渣のチャーが燃焼炉に移動し、燃焼される。この燃焼熱により、珪砂が加熱され、燃焼炉からガス化炉へ移動した珪砂がガス化炉の熱源となり、ガス化炉でバイオマスを熱分解する。また、この燃焼熱は、ガス化炉用の水蒸気や燃焼炉用の空気の加熱にも利用される。ガスエンジンの排熱も空気予熱に用いることができ、エネルギー的に自立したプロセスとなる。

触媒は、商用触媒や本研究で用いた触媒も使用できる。安価で低温でも高活性を示す本研究にて見いだされたニッケルを 20wt%担持した褐炭触媒を用いると、活性を失った触媒は灰化处理することで付加価値の極めて高いニッケル金属微粒子として回収できる。

燃焼炉からの灰を肥料原料などとして取り出すこともできる。鶏糞であれば、肥料原料になるので、ここで取り出された灰は回収し、販売できる。

チャーの燃焼熱で不足する場合は、ガス化炉で製造されたクリーンガスを燃焼炉で燃焼させることで、発電に用いられるガスとのバランスによりエネルギー自立したプロセスを維持することができる。外部からエネルギーを入れることも容易で、燃焼炉に補助燃料バーナを取付けることや、蒸気加熱器や空気加熱器の熱源を外部に取付けることも容易なプロセスである。

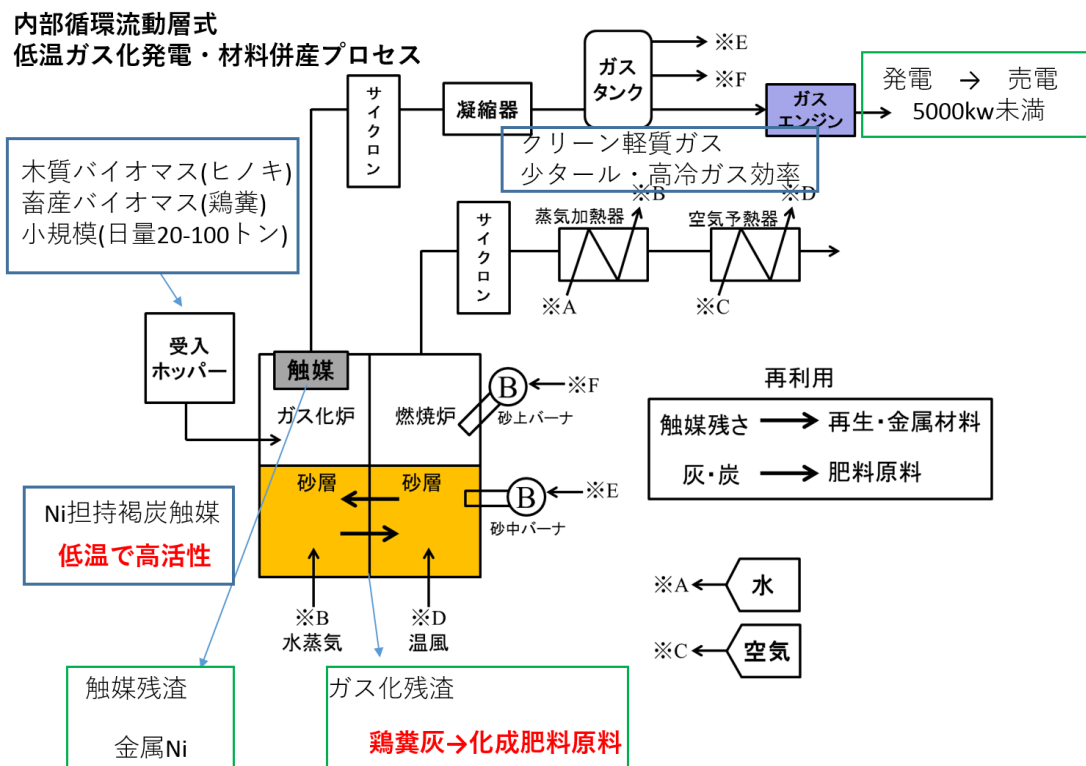


Fig. 4-1 内部循環流動層低温ガス化発電・材料併産プロセス

4-3 事業モデルと計算条件

低温ガス化による燃料ガス/機能性材料併産プロセスを用いた設備を使用し、エネルギーと材料販売を行う事業の経済性を検討するため、事業経済性試算モデルをFig. 4-2に設定した。

バイオマス発電所を建設し、バイオマスを燃料として購入し、発電した余剰電力は売電、ガス化残渣は有価物として外部へ販売する事業とする。以下に示す通り、支出はバイオマスの購入金額、設備のランニングコストであり、収入は、ガス化残渣を有価物としての販売と売電によるものである。また、一日当たりの収入と支出の差を⑤利益(円/日)とする。

支出

$$\textcircled{1} \text{ バイオマス購入金額 (円/日) } = B \times H \quad (4-1)$$

B: 燃料費(円/トン) バイオマスの購入単価

H: 日量(トン/日) バイオマスの使用量

$$\textcircled{4} \text{ ランニングコスト (円/日) } = H \times E \quad (4-2)$$

E: ランニングコスト (円/トン) バイオマス使用量1トン当たり

収入

$$\textcircled{2} \text{ 有価物販売費 (円/日) } = L \times D \quad (4-3)$$

L: 有価物量 (トン/日) ガス化残渣の発生量

D: 販売費 (円/トン)

$$\textcircled{3} \text{ 売電 (円/日) } = A/3.6 \times F \times H \times (1-G/100) \times C \quad (4-4)$$

A: バイオマス燃料低位発熱量 (MJ/トン)

C: 売電単価 (円/kw)

F: 発電効率 (%) ガス化炉の場合、冷ガス効率×発電機効率

G: 電気自己消費率 (%) バイオマス発電所での発電量に対する自己消費分

一日当たりの利益⑤ (円/日) と年間稼働日数 I (日/年) により、年間利益とし、年間のメンテナンスコスト M (円/年) を差し引き、1年あたりの投資回収金額 (円/年) となる (⑤×I-M)

イニシャルコスト K 円、投資回収年数 J 年としたとき、1年あたりの投資回収金額が K/J より大きければ、経済的に事業性があり、K/J が小さい場合、事業性なく、実用化には至らない。

厳密には、金利や人件費の上昇率などを加味するが、大まかな判断として用いられている事業性評価の手法である。一般的にバイオマス発電所のイニシャルコストに対しての投資回収年数は7年から10年と言われている。売電については、20年間の電力固定買い取り制度があるが、その半分の年数で投資回収できる試算であれば事業開始となるケースがある。

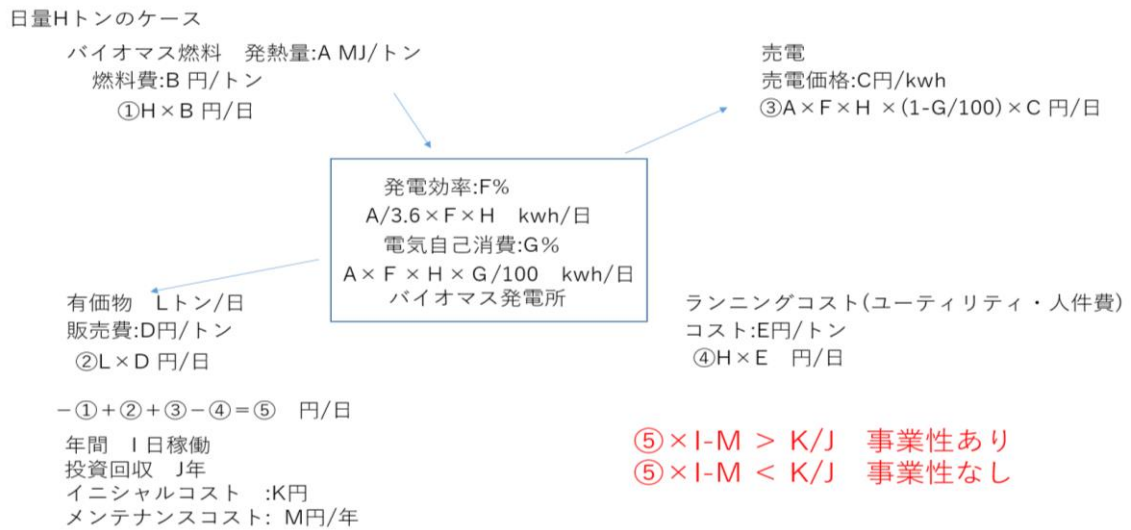


Fig. 4-2 事業経済性試算モデル

4-3-1 バイオマスの条件設定

試算に用いるバイオマスは、ヒノキ(Table 2-1)と鶏糞(Table 3-2)とし、水分を10%として、試算を行った。

ヒノキに関しては、Table 2-1 の元素分析値 (d. a. f) と工業分析値の灰分より、元素分析値 (d. b.) を算出し、高位発熱量 H_0 (MJ/kg) を求めた。鶏糞に関しては Table 3-2 の元素分析値 (d. b.) より、高位発熱量 H_0 (MJ/kg) を求めた。高位発熱量 H_0 (MJ/kg) は以下の Steuer の式(4-5)より算出し MJ に単位換算した。

$$\text{Steuer 式 } H_0 = 8100 \times (C - 3/8(0)) + 5700 \times 3/8(0) + 34500(H - (0)/16) + 2500(S)^* \quad (4-5)$$

また、低位発熱量(H_1)の計算として、W: 湿量基準全水分率、H: 湿量基準水素分率としたとき、以下の式(4-6)より計算し、MJ に単位換算した。

$$H_1 = H_0(1 - W) - 600(9H + W)^* \quad (4-6)$$

(* “廃棄物焼却炉—計画と設計”, 大藤恒久, P. 124, P. 126)

ヒノキの計算条件と低位発熱量を Table 4-1、鶏糞の計算条件と低位発熱量を Table 4-2 に示す。

ヒノキの高位発熱量 H_0 は、21.3MJ/kg であり、鶏糞は 7.7MJ/kg となる。

間伐材として水分 40%と仮定すると、低位発熱量は 10.9MJ/kg であり、建設廃材は水分 10%として、低位発熱量は 17.7MJ/kg である。石炭は一般的には

6,000kcal/kg であるので、石炭に比べれば 30%程度発熱量は低い。

鶏糞の場合、水分 10%で低位発熱量は 6.1MJ/kg であり、石炭より 75%も発熱量が低い。これは、カルシウムなどの灰分が多いことにも由来する。エネルギー源として利用されにくいのは、このように発熱量が低いことが大きな理由である。低温ガス化プロセスでは、灰分は付加価値が高くなるので、灰分が多いことは、有価物としての販売収入が増加することになるので、経済性向上に大きく寄与すると考えられる。

Table 4-1 ヒノキの計算条件と低位発熱量

	炭素	水素	窒素	硫黄	酸素	灰	水分	低位 発熱量
	wt%							MJ/kg
d. a. f	52.8	6.1	0.1	0.3	40.8	-	-	-
d. b	52.3	6	0.1	0.3	40.4	0.9	0	19.9
建設 廃材	47.1	5.4	0.1	0.3	36.3	0.8	10	17.7
間伐材	31.4	3.6	0.1	0.2	24.2	0.5	40	10.9

Table 4-2 鶏糞の計算条件と低位発熱量

	炭素	水素	窒素	硫黄	酸素	灰	水分	低位 発熱量
	wt%							MJ/kg
d. a. f	35.3	4.1	3.3	0.7	56.7	-	-	-
d. b	25.5	3.0	2.4	0.5	41.1	27.5	0	7.0
水分 10%	23.0	2.7	2.1	0.4	37.1	24.7	10	6.1

また、ヒノキを LY-Ni20wt%触媒を用いた時のガス収量 Fig. 2-5 を用いて、ガス発熱量と冷ガス効率を求めた。ガス発熱量は以下の式(4-7)より算出し、MJに単位換算した。

ガス発熱量 (MJ/Nm³) $H_0' = 3035(CO) + 3050(H_2) + 9530(CH_4) + 15280(C_2H_4)$ ** (4-7)
 (** “廃棄物焼却炉—計画と設計”, 大藤恒久, P. 129)

計算結果を Table 4-3 に示す。ヒノキを熱分解し、600℃の改質温度で LY-Ni20wt%触媒での冷ガス効率は 0.60 という数字を得た。

鶏糞においては、Table 3-2 で、改質温度 650℃で市販の Ni/Al₂O₃ 触媒を用いて水蒸気添加で 72.6%という冷ガス効率を得ている。

Table 4-3 ヒノキの熱分解/改質ガスと冷ガス効率

	ヒノキ (d. a. f)	
改質温度	600℃	
項目	mmol/g-sample d. a. f	vol%
CO	10	20
H ₂	25	50
CH ₄	3	6
C ₂ +C ₃	0.1	1
CO ₂	11.6	23
合計	49.7	100
ガス発熱量 (MJ/Nm ³)		11.5
ガス MJ/kg-sample d. b		12.7
H ₀ (MJ/kg d. b)		21.3
冷ガス効率 %		60

4-3-2 経済性試算の条件設定

事業モデルにおいて関係するパラメータを Table 4-3 に示す。バイオマス低位発熱量は、前項で算出した数値を用いた。バイオマス購入単価は、建設廃材は燃料用の廃棄物系木質チップということで、トン当たり 1,000 から 2,000 円であるので 2,000 円とした。間伐材は 12,000 円とした、売電単価は、電力固定買い取り制度により、建設廃材は 13 円/kw の単価となる。未利用間伐材の場合、発電量が 2,000kw 以上なら 32 円、2,000kw 未満なら 40 円となる。鶏糞は一般バイオマスで 17 円である。

有価物販売単価では、ニッケル含有物は金属有価物として取引されているトン当たり 60 万円とした。LY-Ni 褐炭触媒に使用するニッケル原料は、産業廃棄物の無電解ニッケルめっき廃液から回収する。無電解ニッケルめっき廃液は産業廃棄物として処理費を得られるが、今回の試算には加算していない。化成肥

料原料となる過石は 20 kg 袋 1,500 円程度で販売されている。コマツナ肥育試験において、過石と鶏糞灰は重量比でほぼ 1:1 であったことから同等の価値があると仮定して、鶏糞灰が 20kg1,500 円で販売できるとして 75,000 円/トンと設定する。

ランニングコストは、固形の産業廃棄物処理業者では一般的に 15,000 円/トンである。年間稼働率が高く、自動化が進んだ設備では 5,000 円/トン程度になる。人件費、化石燃料や電気などの光熱費、排ガス中和用の消石灰やダイオキシン吸着用の活性炭などの消耗品費等が含まれる。低温ガス化において、発電効率は、冷ガス効率×発電機効率で求められる。ヒノキの冷ガス効率は、60%、鶏糞は 72.6%を用いた。発電機効率は、ガスエンジンの場合、発電容量が大きいほど効率が良いと言われ、一般的には 22 から 47%の間であるため、47%を用いた。バイオマス発電所の電気自己消費率は、発電量に対するプラントの消費電量とした。バイオマス日量は 20 トン、100 トン、年間稼働日数は 330 日と仮定した。

イニシャルコストとして、日量 0.1 トンの内部循環流動層炉をベースに、日量 20 トン、100 トンにスケールアップし、キンセイ産業にて設計及び価格を算出した。仕様を Table 4-4 に示す。日量 20 トンで 3 億 1,500 万円、100 トンで 15 億円であった。ガスエンジン発電機は、バイオガス用としメーカーヒヤリングにより価格を設定した。

有価物量として、LY-Ni20wt%触媒による Ni 金属の回収と鶏糞灰の回収とした。ヒノキにおいては、Ni 金属のみとし、鶏糞では、Ni 金属と鶏糞灰の回収とした。

LY-Ni20wt%触媒の消耗によって、Ni 金属は回収される。そこで、実験と同じ割合で触媒を使用すると仮定し、ヒノキの 3 倍の重量分 LY-Ni20wt%触媒を使用し、その 1%が消耗し、Ni 金属回収されると仮定し、日量トン×3×0.2×0.01 で算出した。

鶏糞灰は、Table 4-2 にある水分 10%のときの灰分 24.7%から、鶏糞 1 トンあたり 0.24 トンとした。

メンテナンスコストは、イニシャルコストの 5-10%であるので、中間値の 7%と仮定した。

Table 4-3 事業性モデルにおけるパラメーター一覧表

記号	項目	備考	設定値	
A	バイオマス 低位発熱量	GJ/トン-バイ オマス	間伐材:10.9GJ 建設廃材:17.7GJ	鶏糞(水分 10%) 6.1GJ
B	バイオマス 購入単価	円/トン-バイ オマス	間伐材:12,000 円 建設廃材:2,000 円	1,000 円

C	売電単価	円/kw	13, 32, 40 円/kw	17 円/kw
D1	有価物販売単価 Ni	円/トン-有価物	600,000 円	
D2	鶏糞灰		-	75,000 円
E	ランニング コスト	円/トン-バイオマス	1,000 円~15,000 円	
F	発電効率 低温ガス化	%	28.2%	32.9%
G	電気自己消費率	%	消費電力/発電量×100	
H	バイオマス日量	トン/日	20,100 トン/日	
I	年間稼働日数	日/年	330 日/年	
J	投資回収	年	計算	
K	イニシャル コスト	トン/日	6 億 6,500 万円	19 億 5,000 万円
			利率 2%	
L1	有価物日量 Ni	トン	日量トン×3×0.2×0.01	
L2	鶏糞灰		-	0.24 トン/トン- 鶏糞
M	メンテナンス コスト	円/年	イニシャルコスト×7%	

Table 4-4 低温ガス化発電プラント仕様

バイオマス処理量	20 トン/日	100 トン/日
内部循環流動層外形寸法	4.2m × 4.2m × 9m	6m × 6m × 15m
投入ホッパー容量	25m ³	120m ³
消費電力	40kw	240kw
設置面積	216m ²	600m ²
運転重量	80ton	320ton
排気ガス量	8,500Nm ³ /hr	42,500Nm ³ /hr
装置価格(設置含む)	3 億 1,500 万円	15 億円
ガスエンジン発電機	1MW	2MW
ガスエンジン発電機価格	3 億 5,000 万円	4 億 5,000 万円
総額	6 億 6,500 万円	19 億 5,000 万円
トン単価	3,325 万円/トン	1,950 万円

4-4 結果

4-4-1 ヒノキにおける投資回収年数

間伐材、建設廃材での売電単価として、ランニングコストに対する投資回収年数の関係性を示した。

Fig. 4-3 に間伐材の売電単価のケースを示す。投資回収年数を 10 年以内とすると、売電のみでは 10 年以上となるため、イニシャルコストを低減するような補助金が必要と考えられる。

Ni 金属を販売できるとなると、投資回収年数を 10 年以内とした場合で、ランニングコストを 4,000 から 5,000 円でバイオマス発電所を運営することで事業として成立する。

20 トンと 100 トンのケースで比較すると、20 トンの方が、投資回収年数が少ないため、経済性が良いと考えられる。これは、20 トンでは発電量が 2,000kw 以下では売電価格が 40 円となり、100 トンでは発電量が 2,000kw を超えるため、売電価格が下がることによる。

Fig. 4-4 に建設廃材の売電単価のケースを示す。投資回収年数を 10 年以内とすると、20 トン規模ではイニシャルコストを低減する補助金が必要である。100 トン規模で、売電のみではランニングコストが 2,000 円以下という現実的には厳しい価格となり、補助金等の活用が望まれる。Ni 金属販売できるときは、ランニングコストが 5,000 から 6,000 円で投資回収年数 10 年以内での運営ができる。

間伐材では、20 トンの小規模、建設廃材で 100 トン規模以上での運用が望ましいと考えられる。

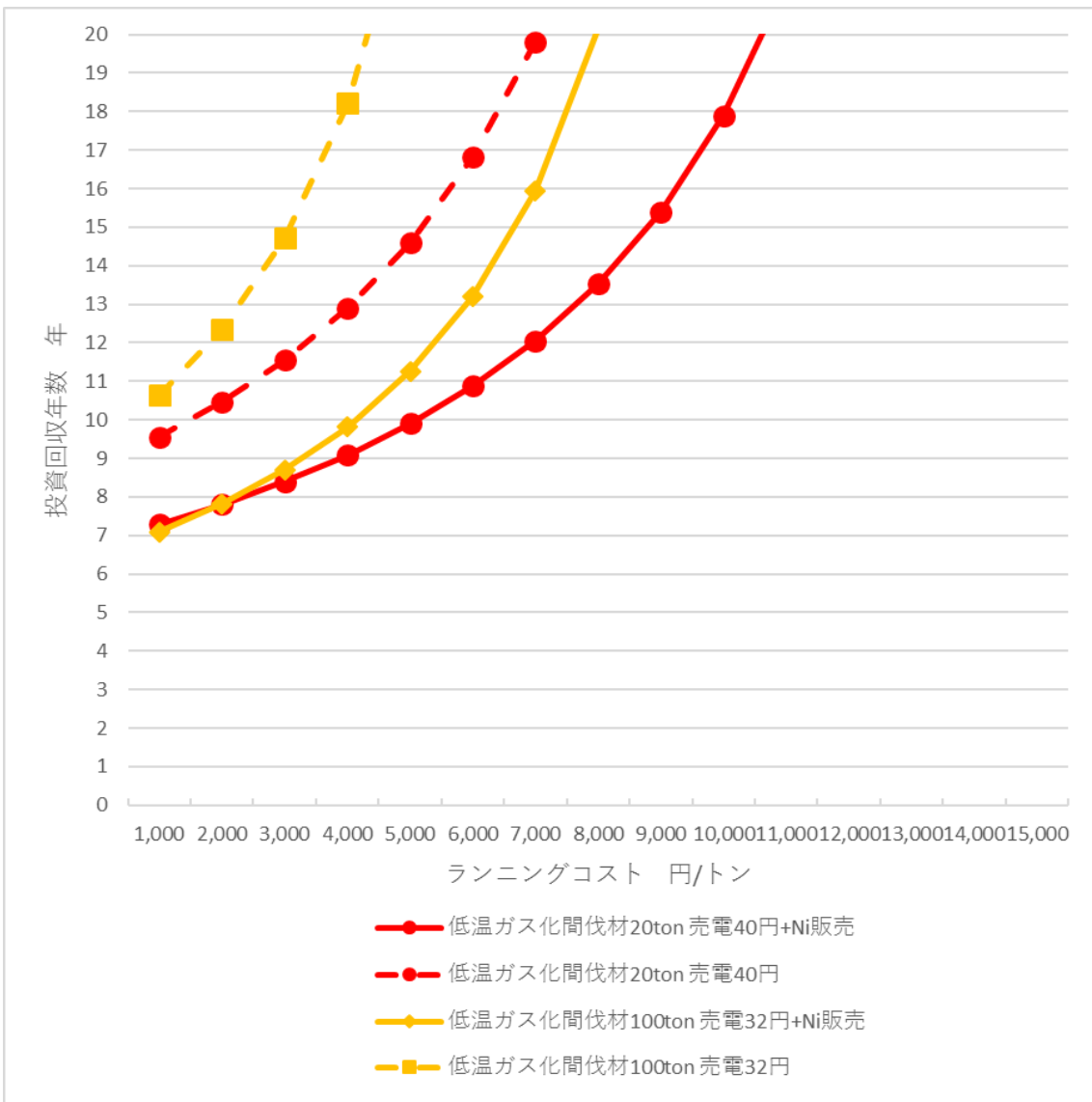


Fig. 4-3 間伐材でのランニングコストと投資回収年数

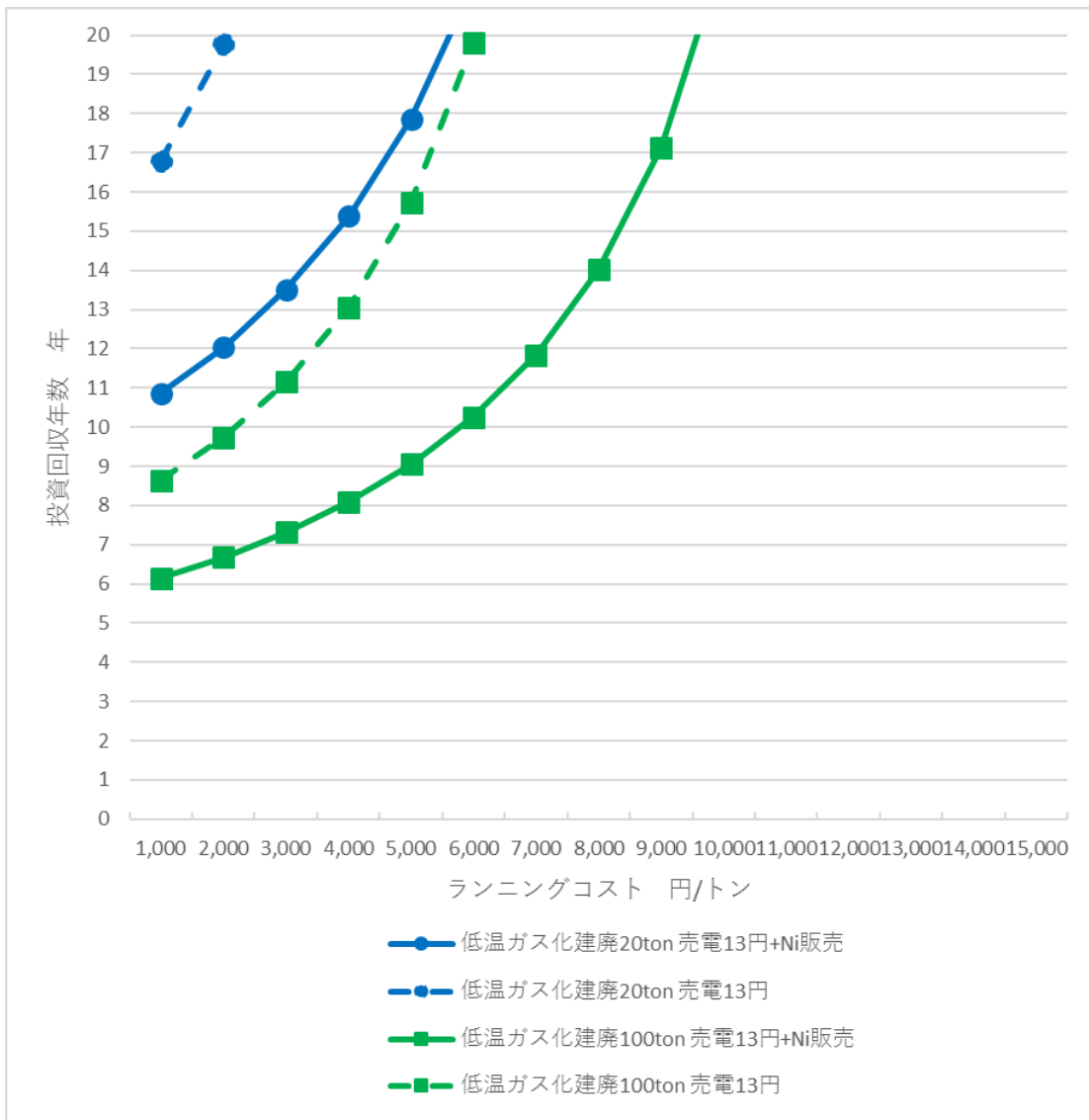


Fig. 4-4 建設廃材でのランニングコストと投資回収年数

4-4-2 鶏糞における投資回収年数

Fig. 4-5 に鶏糞の場合におけるランニングコストと投資回収年数を示す。

20 トン、100 トンの規模に関わらず、売電及び Ni 金属販売のみでは、投資回収年数 10 年以内にはならない。鶏糞灰を販売できるときは、20 トン規模でもランニングコストを 11,000 円、100 トン規模ではればランニングコストを 15,000 円としても運営できるため、経済性を有すると言える。

本プロセスにおいて、鶏糞を使用することで、経済性が格段に向上することがわかった。

大規模化している養鶏場から排出される鶏糞は、日量 30 から 100 万トンである。鶏糞たい肥の需要もあり、全量を本プロセスにて使用しないことも考えられ、鶏糞の使用量として、20 トンより小規模になることも考えられる。これを補う可能性として、間伐材の使用が挙げられる。間伐材は、収集コスト低減の観点から収集地域を狭めるため、回収量は小規模になる。間伐材は天然資源のため燃焼後の灰は肥料としての使用できるので、鶏糞と間伐材を本プロセスで同時に処理できる可能性がある。本プロセスにおいて、鶏糞と間伐材を使用した場合の経済性を検討した。その結果を Fig. 4-6 に示す。間伐材のみを使用した場合と比較して、鶏糞を使用することにより、投資回収年数は 5 から 10 年少なくなり、経済性が向上することがわかる。間伐材の発生源が山林であり、養鶏場が近接するケースも多く、間伐材と鶏糞の同時処理が行える本プロセスは、喫緊の課題である間伐材利用を解決すべく経済性を有する事業へ適用できる。

経済性試算の結果、本プロセスにおいて、鶏糞灰を販売できることはバイオマス発電事業の経済性を格段に向上させることが分かった。

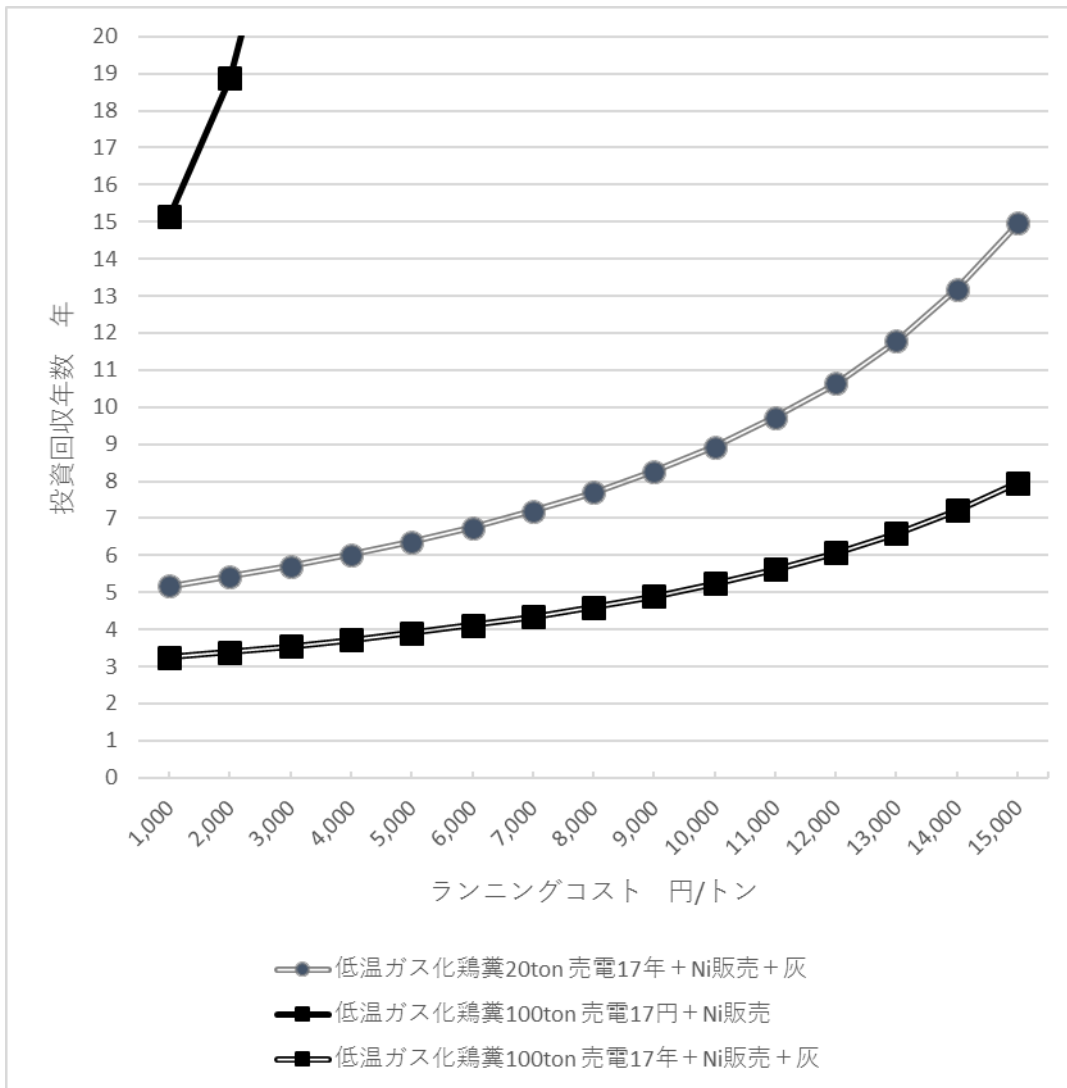


Fig. 4-5 鶏糞におけるランニングコストと投資回収年数

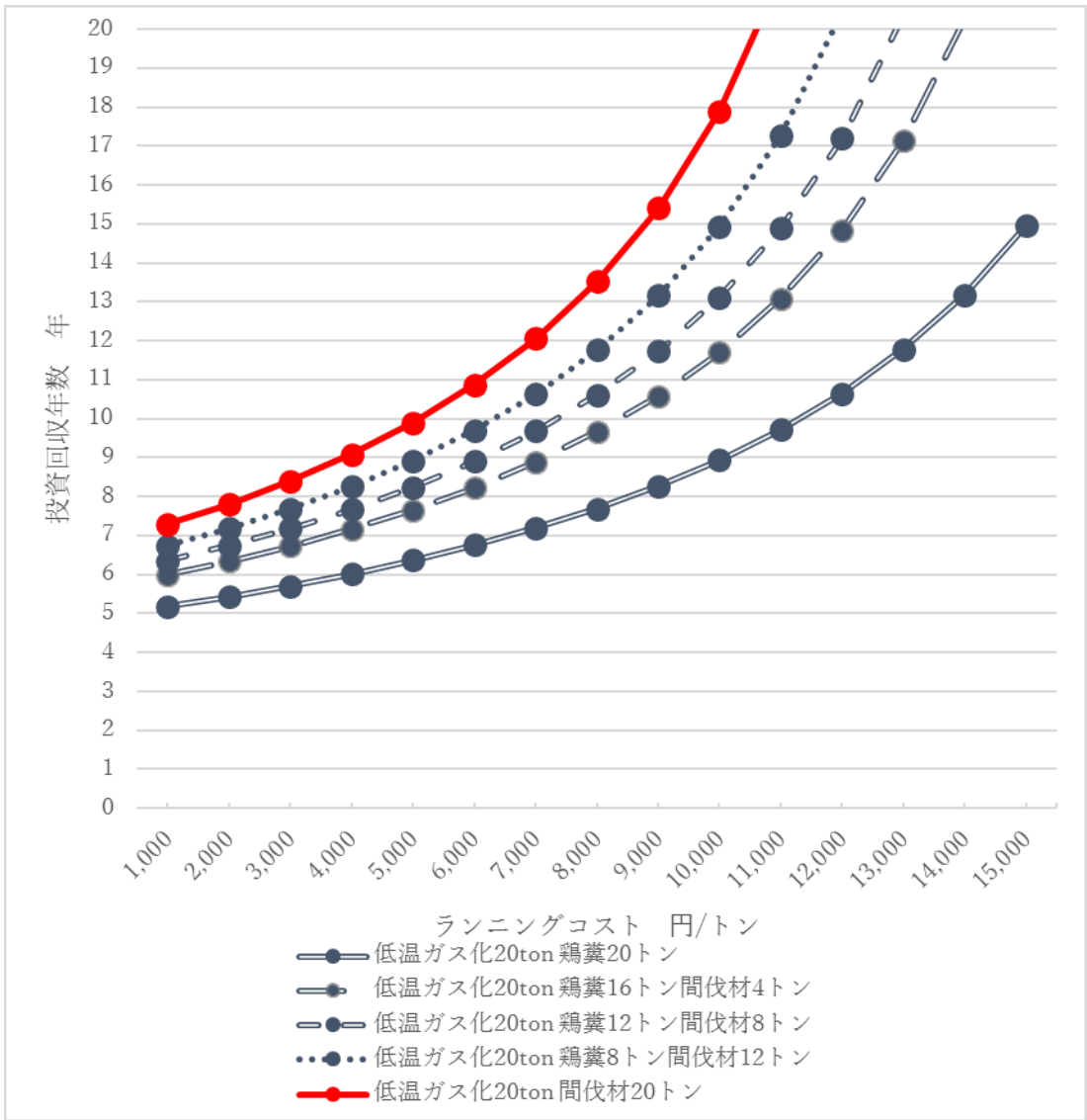


Fig. 4-6 鶏糞と間伐材使用におけるランニングコストと投資回収年数

4-5 結言

低温ガス化による燃料ガス/機能性材料併産プロセスの実用化に向けた装置プロセスを提案し、事業モデルから経済性試算を行った。発電による売電、安価な LY-Ni 触媒残渣から回収された Ni 金属販売、鶏糞灰を化成肥料原料として販売する場合での投資回収年数とランニングコストとの関係を明らかにした。

木質バイオマスとして、未利用間伐材は 20 トンの小規模でも経済性が良好となり、未利用間伐材を山から持ち出すコスト課題に対する解決策とも成りうることが分かった。

鶏糞の場合、鶏糞灰が化成肥料原料として販売できることが、経済性を飛躍的に向上させることが分かった。20 トンから 100 トン規模においてランニングコストを 11,000 から 15,000 円にしても投資回収年数 10 年以内であるため、事業として経済性が高いことが分かった。

第5章

総括

第5章 総括

バイオマス廃棄物のガス化による軽質クリーンガスと高付加価値材料を併産するプロセスを確立するため、1. 安価かつ高活性なタール改質用触媒の開発、2. 鶏糞から回収したガス化残渣の肥料としての利用、3. 内部循環流動層低温ガス化プロセスにおける軽質クリーンガスと高付加価値材料を併産した際の経済性の評価、に関する検討を行い、以下の結論を得た。

イオン交換法と含浸法を組み合わせることで調製した多量のNiを有するNi担持褐炭触媒は、従来のイオン交換のみで調製した触媒よりも高いタール改質活性を示し、ガス化温度のさらなる低温化が可能であることを明らかにした。この高い活性は、交換法と含浸法の組み合わせることにより、Ni粒子径を5 nm程度に保持しつつNi担持量を20 wt%まで増加可能であったこと起因すると考えられる。

鶏糞のガス化残渣から市販肥料と同等以上のコマツナ生育効果を有する化成肥料原料が得ることができ、低温ガス化プロセスの経済性を著しく向上できる高付加価値材料がガス化残渣から得られることを明らかにした。この鶏糞ガス化残渣の肥料効果が大きい理由として、低温ガス化後のカルシウムの形態が、CaOと比較してアルカリ強度の低いCaCO₃に保持されること、肥料の有効成分であるリンが鶏糞ガス化時にCaCO₃に捕捉されることで系外への揮発が抑制され、ガス化残渣に十分保持されること、が考えられる。

新規に提案した内部循環流動層式低温ガス化プロセスにおいて、軽質クリーンガスによる発電および化成肥料原料を併産した場合の経済性を試算した結果、日量20トンから100トン程度の小規模であっても投資回収年数10年以内となる良好な経済性を示し、特に鶏糞灰を化成肥料原料として販売することは経済性が著しく高いことを明らかにした。

以上のように、本研究により、低品位なバイオマス廃棄物から安価な触媒を用いることで、クリーン軽質ガスおよび肥料として利用可能な高付加価値なガス化残渣を得ることができ、さらにこのプロセスの経済性は非常に高いことを明らかにした。本研究で得られたバイオマス廃棄物の低温ガス化プロセスを実用機として世の中に普及することにより、持続可能な社会形成および地球環境の保護に貢献するものと確信できる。

業績リスト

論文

1. “Fuel Gas Production and Plant Nutrient Recovery from Digested Poultry Manure”
Keiichi Kaneko, Liuyun Li, Tadaaki Shimizu, Hideyuki Matsumura and Takayuki Takarada
Japan Poultry Science Association, 51: 444-450, 2014
2. “Biomass Volatile Decomposition with a Novel Ni Loading Coal char at Extremely Low Temperature”
Keiichi Kaneko, Liuyun Li, Aya Matsushita, Hoshito Sato, Tadaaki Shimizu, Heejoon Kim and Takayuki Takarada
Journal of Chemical Engineering of Japan, Vo.49, No.3, pp.294-299, 2016

国際会議

1. “Low Temperature Gasification of Poultry Manure Using Catalyst”
Keiichi Kaneko, Tomoyuki Hoshino, Kazuyoshi Sato, Takayuki Takarada
International Conference on Coal Science and Technology, 2013 September (State College)
2. “Low temperature Carbonization and Ashing Process of chicken manure using Ni base and Limonite catalysts”
Keiichi Kaneko, Sirimirin Meesuk, Kazuyoshi Sato, Takayuki Takarada
The 12th Japan- China Symposium on Coal and C1 Chemistry, 2013 October (Fukuoka)
3. “Low-temperature Catalytic Reforming of Volatile matter from Biomass Pyrolysis”
Jing-Pei Cao, Aya Matsushima, Keiichi Kaneko and Takayuki Takarada
Grand Renewable Energy 2014 International Conference and Exhibition, 2014 July (Tokyo)
4. “Example of Cry Distillation Gasification control technology”
Keiichi Kaneko
3rd International workshop on 21C GREEN ENERGY, 2009 October (Yongin)

5. “Joint Development of Low-temperature Furnace using a Catalyst”
Keiichi Kaneko
4th Kyuon Hee-Gunma Joint International Symposium on Green energy for 21C ,2011 January (Kiryu)
6. “Development of Low temperature Carbonization and Ashing Process using Ni based Catalyst”
Keiichi Kaneko
6th International symposium on 21 C GREEN ENERGY, 2012 November (Kiryu)
7. “Low temperature Carbonization and Ashing Process of chicken manure using Ni base and Limonite catalysts”
Keiichi Kaneko.
7th International workshop on 21C GREEN ENERGY, 2013 September (Yongin)

国内学会発表

1. “木質バイオマス/畜産廃棄物混合物の低温接触ガス化”
金子啓一、宝田恭之、小川由起,
第 19 回日本エネルギー学会大会, 2010 年 8 月(東京)
2. “Ni 系触媒を用いた鶏糞低温炭化・灰化プロセス の開発”
金子啓一、星野智之、Sirimirin Meesuk, 佐藤和好, 宝田恭之
日本エネルギー学会 第 49 回石炭科学会議, 2012 年 11 月(釧路)
3. “内部循環流動層での木質ペレット低温接触ガス化”
金子啓一, Sirimirin Meesuk, 佐藤和好, 宝田恭之
第 19 回流動化・粒子プロセッシングシンポジウム, 2013 年 11 月(桐生)
4. “鶏糞低温熱処理炉の開発”
金子啓一
第 13 回エコプロダクト 2011, 2011 年 12 月(東京)