

技術開発報告書概要版

補助事業名称：内部循環流動床ガス化炉を用いた廃棄物処理におけるタールおよび塩素の除去
技術開発

補助事業者名：株式会社荏原製作所

1. 技術開発担当・照会先

株式会社荏原製作所 環境・エネルギー開発センター 環境・エネルギー開発部
部長 三好敬久

住所：〒144-8510 東京都大田区羽田旭町 11-1

電話：03-5735-3210 FAX：03-5735-3255

2. 技術開発の目的と開発内容

2.1 技術開発の目的

次世代廃棄物処理には、焼却熱からのエネルギー回収のみならず、ガス化などの高度処理によって可燃ガスや水素などの有価物質を回収することが求められている。内部循環流動床ガス化炉は、低発熱量の廃棄物からでも高濃度の有価ガス回収が可能な新しいガス化炉方式であるが、ガス化温度が比較的低温（600～800程度）であるため、生成ガスに含まれるタールを如何に低減できるかが課題となる。また一般廃棄物等をガス化処理する場合は、廃棄物中に含まれる塩素の除去が課題となる。

本事業では上記の課題を解決するために、タールおよび塩素等有害物質を主に炉内で除去する安価かつ簡易な乾式除去技術を開発することを目的とした。タールおよび塩素の除去は湿式スクラバ等の従来技術でも対応可能であるが、むしろ生成ガスの用途によってはスクラバでの洗浄レベルが過剰となる場合もあることから、“粗洗浄”技術としての乾式除去技術を開発するものである。

2.2 開発内容

実施計画書に記載の以下5項目が本事業の開発内容である。

- (1) タールガス化触媒の評価（成果は3.1.1）
- (2) タールガス化実証のためのシミュレーション等による総括反応速度検討
- (3) 実機規模の実証設備におけるタールガス化実証試験（成果は3.1.2）
- (4) 塩素の炉内挙動とCa等脱塩剤との反応のモデル化（成果は3.2.1）
- (5) 実機規模の実証設備における脱塩実証試験（成果は3.2.2）

2.2.1 タール除去技術

上記(1)～(3)はタール除去技術に関わるものである。

(1) ラボ試験によるタールガス化触媒の評価では、ラボ試験による触媒スクリーニングを行った（触媒8種類）。

(2) タールガス化実証のためのシミュレーション等による総括反応速度検討については、文献等の調査からタールの触媒ガス化速度はアレニウス型の温度依存性を持つことが分かっ

ているが、実機におけるタール低減には拡散・混合の影響による局所的な温度分布が大きく影響することから、拡散・混合速度を含めた総括反応速度の結果としての温度依存性を把握するにとどめた。

(3) 実機規模の実証設備におけるタールガス化実証試験では、実証試験設備を用いてタール除去実証試験を行った(試験・分析:12条件)。

2.2.2 塩素除去技術

上記(4)および(5)は塩素除去技術に関わるものである。

(4) 塩素の炉内挙動とCa等脱塩剤との反応のモデル化では、反応モデルについての文献調査を実施した。

(5) 実機規模の実証設備における脱塩実証試験では、実証試験設備を用いて塩素除去実証試験を行った(試験・分析:5条件)。操作条件の抽出および、経済的な効果を検討するために必要なデータを採取した。

2.2.3 実証試験設備

実証試験は写真に示す千葉県袖ヶ浦市にある既設の内部循環流動床ガス化炉を用いて行った。本ガス化炉はバイオマス処理量1t/hであり、タール除去試験には木材チップ(スギ)および産業廃棄物系プラスチック RDF を、脱塩試験には産業廃棄物系プラスチック RDF を原料として使用した。タール除去および脱塩を目的として、消石灰および石灰石を供給する試験を行った。



写真 実証試験設備外観

なお、本事業におけるタール除去試験運転および塩素除去試験に係る運転時間は延べ29日である。

3. 技術開発の成果

3.1 タール除去技術

3.1.1 ラボ試験によるタールガス化触媒の評価

(1) 試験方法

流動層熱分解炉でセルロースを700で熱分解し、発生するガスを固定層触媒層に供給して各種触媒のタールガス化性について検討した。検討した触媒は、実証試験で用いたものと同じ下仁田産石灰石(850で焼処理したもの)とNi、Co、CuあるいはFeを担持したシリカ、Ni担持マグネシアである。

(2) 試験結果

触媒層 700 でも Ni および Co を担持したシリカ触媒ではいずれも無触媒よりも生成ガス中の水素濃度が高く、またガス側への炭素の移行割合が高い結果となった。Ni や Co は 700 の低温でもタールガス化を促進する効果があることが確認された。

石灰石の場合、700 ではタールガス化反応は殆ど起こらなかった。800 では、わずかに水素濃度の増加がみられ、タールガス化をわずかに促進していることが確認できた。

3.1.2 実機規模の実証設備におけるタール除去実証試験

(1) 試験条件

木材チップ(スギ)あるいは産業廃棄物系プラスチック RDF を原料とし、ガス化室流動層層温 650 または 750 で熱分解・ガス化し、流動層内に石灰石の供給有無(供給量 2 水準)フリーボード部への消石灰の供給有無(供給量 2 水準)、フリーボードの空気または酸素供給による高温化の有無(フリーボード部温度 6 水準)の組合わせの 15 条件で試験を行った。

(2) 試験結果

図 1 にバイオマスをガス化した場合の生成ガス中の重質タール濃度(ドライベース、生成ガス 2500kcal 換算)とガス化室フリーボード温度との関係を示す。触媒の有無に関わらずフリーボード温度が高いほどタールが減少している。触媒の影響とフリーボード温度に影響のどちらがタール低減

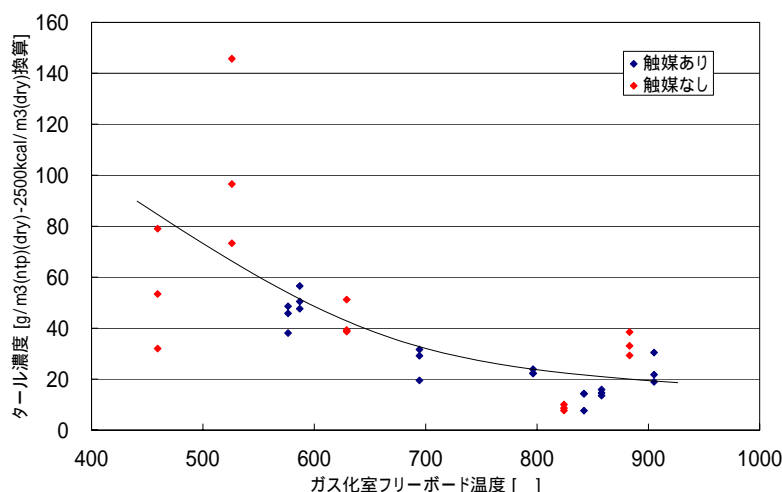


図 1 ガス化室フリーボード温度とタール濃度

に寄与しているのかを明らかにするため、統計解析ソフト(MINITAB)を用いて重回帰分析を行なった結果、タール収率に対してはフリーボード温度が最も強い相関を示し、触媒の有無については有意差があるとは言えなかった。しかしながら、タール濃度については触媒の有無によって有意差が見られ、これは触媒の投入によって生成ガスが軽質化しガス量が増大したことによってタール濃度が低下したものと推察された。

3.2 塩素除去技術

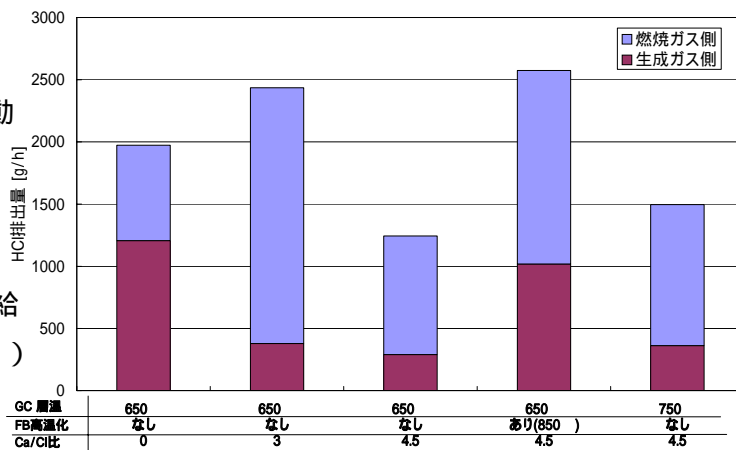
3.2.1 塩素の炉内挙動と Ca 等脱塩剤との反応のモデル化についての調査

塩化ビニルなどの有機塩素化合物を熱分解・ガス化する際の石灰石 CaCO_3 による脱塩メカニズムについて、熱分解によって生成する塩化水素が生石灰 CaO と反応して塩化カルシウム CaCl_2 を生成すると考えられていたが、調査の結果 CaO と塩素はあまり反応しないこと、また熱分解で生じた有機塩素化合物の中間体が水酸化カルシウム Ca(OH)_2 と反応して CaClOH を生成するという研究報告があり、従来の反応メカニズムとは異なる経路が存在することが認識できた。

3.2.2 実機規模の実証設備における脱塩実証試験

(1) 試験条件

産業廃棄物系プラスチック RDF を原料とし、ガス化室流動層層温 650 と 750 で熱分解・ガス化し、流動層内に石灰石の供給有無（供給量 2 水準）フリーボードへの酸素供給による高温化の有無（有：800）の組合せの 5 条件で試験を行った。



(2) 試験結果

図2 各試験条件における HCl 排出量 (RDF)

図2に生成ガス中の HCl 排出量を各試験条件で比較して示す。石灰石の投入により、生成ガス中の塩化水素濃度はブランクの約 1/3 程度にまで低減でき、塩素の除去率としては約 70% であった。投入石灰石量による差は殆ど見られないことから、脱塩に必要な石灰石量は Ca/Cl モル比 3.0 以下で十分であると考えられる。また燃焼室側では層温度が高いためガス化室で吸収した塩素が再放出され、カルシウム分が再生利用されていることが確認できた。この再生利用の効果により投入すべき石灰石量が低減できているものと考えられる。

4. まとめ

4.1 目標に対する達成度

タール低減については石灰石の触媒効果は認められなかった。但し生成ガスの軽質化により、結果的にタール濃度を低減することはできた。脱塩については当量比 4.5 の石灰石投入量で 70%の脱塩率を達成したが、湿式スクラバでの脱塩コスト以下で長期安定運用できることを実証するまでには至らなかった。

4.2 生じた課題と対応

石灰石によるタール低減効果は期待したほど発揮できなかった。この原因としては反応温度が十分でなかったことが上げられるが、反応温度を高めるとガス収率が低下することから、低温ガス化領域での石灰石の触媒効果の有用性を判断するには、ガス収率低下の影響を含めて、詳細なコスト検討をする必要がある。

また、石灰石による脱塩コストについては、単位塩素除去量当りのコストを湿式スクラバのランニングコスト以下にするには、脱塩率 50%で Ca/Cl モル比を 1.5 程度まで低下させることが必要であることが分かった。これには長期にわたる実証確認試験が必要であり、今後自社の実証試験の中で継続的に観察していくこととする。

4.3 国内の廃棄物処理全般に与える影響

石灰石のような安価な材料を用いてガス化プロセスでの簡易脱塩の可能性を具体的に示したことで、湿式スクラバの負荷低減もしくはスクラバが不要なプロセスの構築に確実に寄与することができる。