

下水汚泥の熱分解ガス改質における反応条件が燃料ガス回収に与える影響

廃棄物・有害物管理工学研究室 廣瀬 智昭

指導教員 小松 俊哉, 姫野 修司

1. はじめに

近年、我が国では地球温暖化の防止および安定的かつ環境負荷の少ないエネルギー供給体制の確立が緊急の課題となっており、化石燃料に変わる新たなエネルギーとして“新エネルギー”への期待が高まっている。廃棄物発電やバイオマス発電も新エネルギーに含まれており、有機物から燃料ガスを発生させる熱分解ガス改質技術が注目を集めている。本技術は、熱分解炉で原料のガス化を行い、得られたガスをさらに改質炉で水素(H₂)と一酸化炭素(CO)を主成分とする燃料ガスに変換する技術である。得られた燃料ガスはガスエンジンなどで効率的なエネルギー利用を可能とする。

また現在、我が国で排出される産業廃棄物は年間約 4 億トンに上り、その 20%弱を占めているのが下水汚泥である。下水汚泥は下水処理施設で集約され、収集・運搬が不要で、エネルギー回収・利用効率の観点で有利であることから、下水汚泥を原料とした熱分解ガス改質発電への期待が高まっている。

熱分解ガス改質では反応条件により回収ガス組成やガス量が大きく変化することから、高い熱量をもったガスを効率的に回収するために、反応条件の調整が必要となってくる。そこで、本研究では下水汚泥の熱分解ガス改質において、炉の設計や反応条件の操作、効率的な運転条件の決定に貢献するために、熱分解温度、ガス化剤(酸素、水蒸気)投入量などの反応条件が生成物に及ぼす影響を定量的に把握し基礎的な知見を得ることを目的としている。

2. 研究方法

本研究では、まず、下水汚泥の熱分析により原料の熱分解特性の把握を行い、次に、熱分解実験により反応条件が生成ガスに与える影響をみた。そして、熱分解ガスの改質処理後のガス組成の予測によって、ガス改質過程も含めた熱分解ガスの評価を行った。実験試料には Table 1 に示す組成と発熱量の下水汚泥を用いた。また粒径は 0.7 ~ 1.7 mm に揃え、実験前に 105 °C で 1 時間乾燥させたものを用いた。

下水汚泥の熱分析

熱分析では、下水汚泥の熱重量の測定を行った。乾燥させた下水汚泥 10 mg を示差熱・熱重量同時測定装置を用いて還元雰囲気です室温から 1000 °C まで 10 °C/min で昇温した際の重量減少を測定した。下水汚泥の熱重量測定結果を一般廃棄物模擬試料の測定結果と比較することで、下水汚泥の熱分解特性の把握を行った。

熱分解実験

熱分解実験は Fig. 1 に示すラボスケールの装置を用いて行った。キャリアガスには窒素を用い、

Table 1 Composition of sewage sludge (dry solid)

Industrial analysis [wt%]	
Ash	41.2
Combustible content	58.8
Ultimate analysis [wt%]	
Carbon	28.4
Hydrogen	4.6
Nitrogen	4.3
Oxygen	19.4
Combustible Sulfur	2.0
Combustible Chlorine	0.08
Gross heating value [kcal/kg]	4515
	[MJ/kg] 13.97

炉内温度やガス化剤投入量の制御が可能となっている。実験条件は Table 2 に示すように変化させて各反応条件の影響をみた。表中の水蒸気投入量は汚泥中の炭素とのモル比 (H_2O/C) で表わし、酸素投入量は理論燃焼酸素量に対する比(酸素比)で表わしている。

実験方法は、炉内温度および炉内雰囲気安定した後に、乾燥させた下水汚泥 10g を炉上部から投入し熱分解を行った。発生した熱分解ガスはガス冷却部を通し、タールおよび水分を取り除いた後にガスパックで全量回収した(タール、水分も定量)。回収した熱分解ガスは TCD 型ガスクロマトグラフで水素、窒素、一酸化炭素、メタン(CH_4)、二酸化炭素(CO_2)、エチレン(C_2H_4)、エタン(C_2H_6)の定量分析を行った。単位汚泥重量当たりの回収熱量は、ガス組成から式(2-1)、(2-2)で求めたガスの発熱量に単位重量当たりのガス発生量を乗じて求めた。

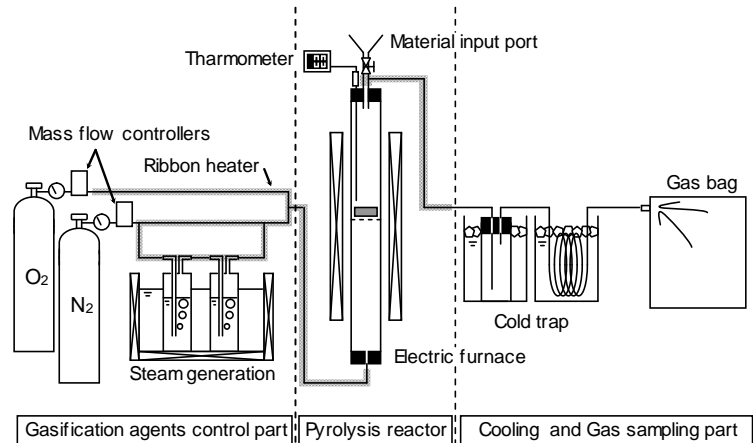


Fig. 1 Experimental apparatus schematic diagram

Table 2 Experimental condition

Condition	Weight [g]	Temperature []	Steam supply rate H_2O/C [mol/mol]	O2 supply rate Oxygen ratio [-]
RUN1	10	600	-	-
RUN2	10	700	-	-
RUN3	10	800	-	-
RUN4	10	700	0.346	-
RUN5	10	700	0.724	-
RUN6	10	800	0.346	-
RUN7	10	800	0.724	-
RUN8	10	800	1.532	-
RUN9	5	700	-	0.150
RUN10	5	700	-	0.301
RUN11	5	700	-	0.421
RUN12	10	700	0.724	0.150

Gasifying agent supply time : 5 minutes

$$H_h = 3055H_2 + 3036CO + 9498CH_4 + 14892C_2H_4 + 16515C_2H_6 \quad [kcal/Nm^3] \quad (2-1)$$

$$H_l = H_h - 600(18/22.4)(H_2 + 2CH_4 + 2C_2H_4 + 3C_2H_6) \quad [kcal/Nm^3] \quad (2-2)$$

ここで H_h は高位発熱量, H_l は低位発熱量, H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 は全ガスに占める各ガスの割合 [Nm^3/Nm^3]である。

熱分解ガスの改質処理後のガス組成の予測

改質ガス組成の予測においては、改質炉内の反応は気体の高温条件での反応であり、十分に平衡に達すると予想されることから平衡計算で予測を行った。実験で得られた熱分解ガス組成から改質処理後のガス組成を導き、改質処理も考慮した熱分解ガスの評価を行った。改質条件は水蒸気投入量 $H_2O/C=0.5$, 改質温度 1200 とした。

3. 結果と考察

3.1 下水汚泥の熱分析

Fig. 2 に下水汚泥と一般廃棄物の模擬試料(紙, PET, 米の混合試料)の熱重量(TG)の測定結果¹⁾を示す。下水汚泥は 100 程度から重量減少が始まり,300 程度において最も減少が大きくなり、

500 以上で緩やかになった。また、緩やかになった後も減少は進み、1000 に到達してもその傾向が見られた。このような挙動は、下水汚泥の主成分であるタンパク質の重量減少が広い温度範囲で進むことに起因している。一方、一般廃棄物は 300 程度から重量減少が始まり 400 程度まで急激な重量減少が見られ、600 以上では殆ど重量減少は見られなくなった。この結果から下水汚泥は他の原料よりも高温での熱分解が必要であると示唆された。

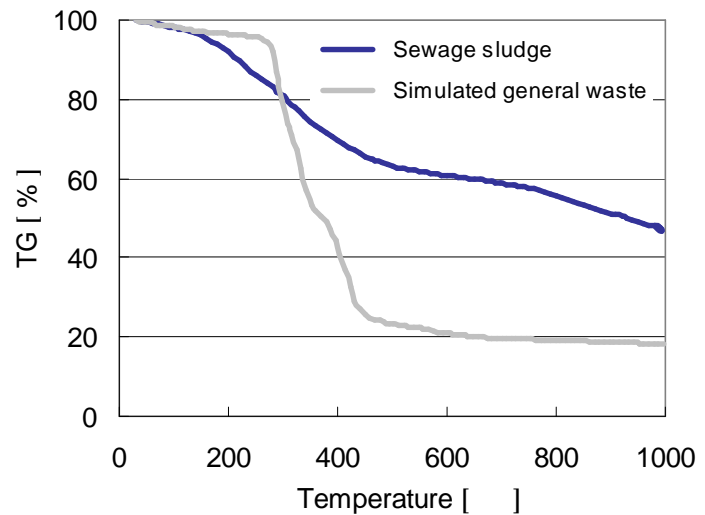


Fig. 2 Thermogravimetric measurement

3.2 熱分解実験

3.2.1 熱分解温度の影響

窒素雰囲気において熱分解温度を 600 (RUN1), 700 (RUN2), 800 (RUN3) で熱分解実験を行った。下水汚泥は熱分解により、熱分解ガス、タール、水分、残渣へと変化するが、熱分解温度の上昇と共に、残渣およびタール量が減少し、熱分解ガスの生成量が増加する結果となった。低温では残渣量が多いことから、分解されにくい結合箇所が残渣中に残ると考えられる。また低温の条件でガス量が少ないのは、分解が十分に進まずにタールとして発生していることも挙げられる。

Fig. 3 に熱分解ガスの発生量と回収熱量の結果を示す。熱分解温度の上昇と共に殆どのガスにおいて発生量に増加傾向が見られ、特に CO の発生が増加する傾向が大きく、一方 CO₂ の増加は小さかった。この原因としては、熱分解温度を上げると、分子内のカルボニル(-CO-)が主鎖より分離する際に、CO₂ の生成より、CO の生成が優位となることが挙げられる²⁾。回収熱量は直線的な増加傾向がみられ、熱分解温度が熱分解ガスの生成に大きく影響を与えることが分かった。また 800 以上の高温にすることで、さらなる回収熱量の増加が図れると示唆された。

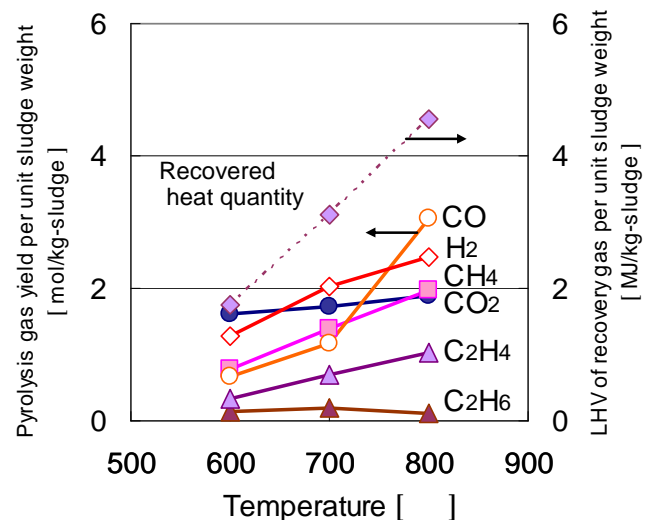
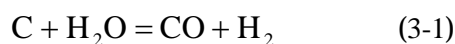
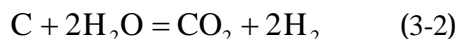


Fig. 3 Effect of pyrolysis temperature

3.2.2 水蒸気投入量の影響

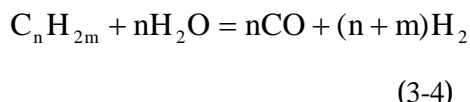
水蒸気の影響を見るために、700 において水蒸気投入量(H₂O/C[mol/mol])を 0(RUN2), 0.346(RUN4), 0.724(RUN5)で熱分解実験を行った。Fig. 4 に各条件における熱分解ガスの発生量と回収熱量の結果を示す。水蒸気投入量の増加に伴い H₂, CO₂, CO の発生量の増加が見られた。これは式(3-1), (3-2)に示す水性ガス化反応によるものである。





単位汚泥重量当たりの回収熱量は、水蒸気投入を行わなかった 700 室素雰囲気で 3.10MJ/kg-sludge だったのが、水蒸気を H₂O/C=0.724 で投入することで 3.46 MJ/kg-sludge となり、約 12 %の増加効果があった。

ここで、さらに高温で熱分解を行うことで水蒸気との反応がより活発になると考えられることから、800 において H₂O/C=0(RUN3), 0.346(RUN6), 0.724(RUN7), 1.532(RUN8) において熱分解実験を行った。その結果を Fig. 5 に示す。温度条件を上昇させた結果、水蒸気投入量の増加に伴う CO₂ と H₂ の増加が促進される結果となった。しかし CO の増加は見られなくなり、温度条件の違いによりガス化剤の効果も異なることが分かった。これは、式(3-3)に示す水性ガスシフト反応が 700 よりも 800 の条件において活発に起こったものと考えられる。さらに、炭化水素系のガスの減少も見られ、式(3-4)に示した反応によるものと考えられる。



また 700 の実験では 0.724 までの投入だったが、800 の実験ではさらに水蒸気投入量を多くした H₂O/C=1.532 でも実験を行った。その結果、回収熱量は減少傾向を示し、800 の条件においては 0.724 程度で最も回収熱量が高く、5.29 MJ/kg-sludge となり、水蒸気投入量を行わない 800 室素雰囲気での結果 4.55 MJ/kg-sludge に対して約 16 %の増加効果が見られた。

3.2.3 酸素投入量の影響

700 において酸素投入量を酸素比= 0 (RUN2), 0.150(RUN9), 0.301(RUN10), 0.421 (RUN11) で熱分解実験を行った結果を Fig. 6 に示す。酸素比が高くなると、H₂が減少したが、CO₂とCOの発生量が増加し、回収熱量も増加した。まず H₂の発生量が減少した原因としては、H₂以外の熱分解ガスは、炉内に投入されると瞬時に発生するため酸素との反応が起こりにくい、H₂は他の熱分解ガスよりも遅れて発生するため³⁾、固体に取り残された H₂が燃焼反応の影響を受け、H₂としてのガス化が妨げられたためと考えられる。CO₂とCOの発生が酸素比の上昇に伴い増したのは、投入した酸素による汚泥の部分燃焼が起こったためである。しかし、酸素比を 0.421 まで上げると、COの発生量は減少傾向を示す結果となり、それに伴い回収熱量も減少した。これは、

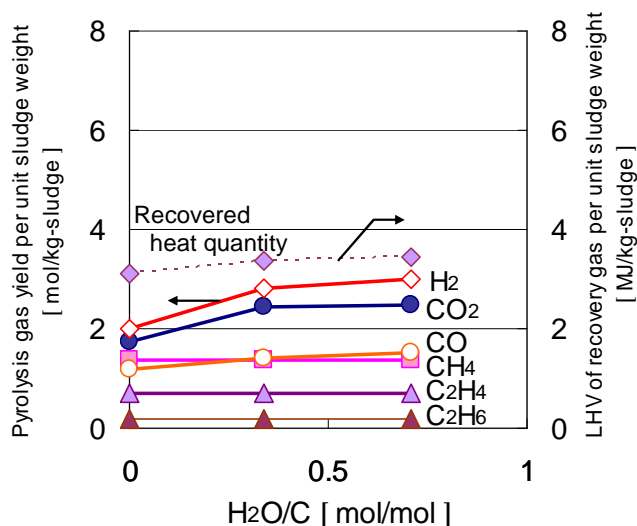


Fig. 4 Effect of steam supply rate at 700

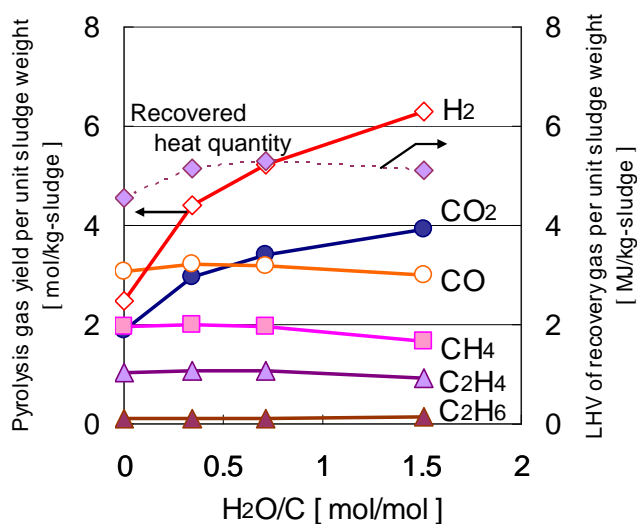


Fig. 5 Effect of steam supply rate at 800

酸素が多くなることで、完全燃焼が優位に起こったと考えられる。700 での酸素投入において、回収熱量は酸素比 0.301 で最も高くなり、3.29MJ/kg-sludge となった。酸素を投入しない 700 窒素雰囲気での結果の 3.10 MJ/kg-sludge と比べ約 6%の増加が見られた。

3.2.4 酸素と水蒸気の併用効果

酸素投入を行う条件のもと、水蒸気投入の影響を見るために、炉内温度 700 ，酸素比 0.150 の条件において、水蒸気を $H_2O/C=0.724$ で投入して熱分解実験を行った(RUN12)。

Fig.7 にその結果示し、比較として 700 でガス化剤を投入しない条件(RUN2) ,700 で酸素を投入した条件(RUN9) ,700 で水蒸気を投入した条件(RUN5)の結果も示す。

酸素と水蒸気を投入した条件では、酸素投入による CO_2 と CO の増加効果と、水蒸気投入による CO_2 と H_2 の増加効果の両方が現れた結果となった。酸素と水蒸気を併用した結果を、水蒸気のみとの結果と比較すると H_2 の発生が増加しており、酸素と水蒸気を併用することで、水性ガス

化反応が促進されたと考えられる。酸素による部分燃焼の発熱が水性ガス化反応の促進に寄与したと考えられる。また、酸素のみの投入を行う条件では H_2 の発生が減少するが、水蒸気を併用することで H_2 を多く含むガスを得られることが分かった。

回収熱量を比較すると、酸素と水蒸気の併用した結果は 3.44 MJ/kg-sludge となり、酸素のみの結果の回収熱量 3.27 MJ/kg-sludge と比較して約 5%と増加する結果となった。

3.3 熱分解ガスの改質処理後のガス組成の予測

Fig. 8 に熱分解実験で得られたガスの改質処理後のガス組成を予測した結果を示す。比較として 700 窒素雰囲気得られた熱分解ガス(RUN2) ,700 でガス化剤を供給して得られた熱分解ガス(RUN12) ,800 窒素雰囲気得られた熱分解ガス(RUN3)の予測結果を示す。改質後、炭化水素系のガスは分解され H_2 , CO , CO_2 のみとなった。そして、熱分解炉でガス化剤を投入したことで熱分解ガス中に CO_2 を多く含んだガス(RUN12)を改質すると H_2 よりも CO の多いガスになることが分かった。これは、式(3-3)に示す水性ガスシフト反応は高温条件で平衡が反応物質側に偏るためだと考えられる。しかし、700 でのガス化剤の有無の比較(RUN2 と RUN12)からも分かるように、改質後の熱量の差は改質前の差と同程度あり、さらに上の温度条件である 800

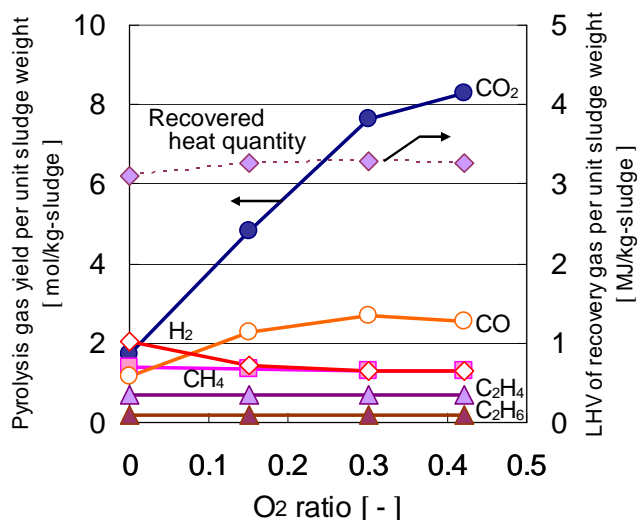


Fig. 6 Effect of O₂ supply rate

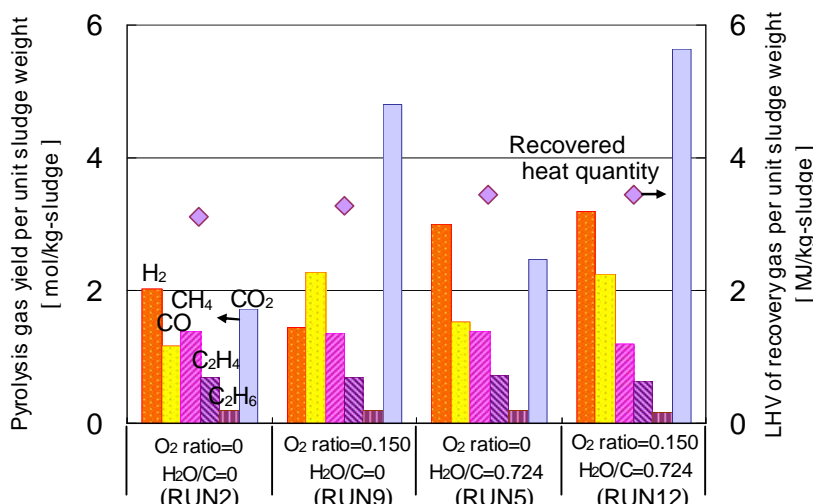


Fig. 7 Effect of supplying O₂ and steam together

(RUN3)の改質処理後の回収熱量と差も縮まらない結果となった。このことから熱分解ガス改質システムにおける回収熱量の向上には、熱分解炉での回収熱量の向上が必要であることが分かった。

4. 結論

本研究では熱分解温度およびガス化剤投入量の影響を明らかにし、さらに熱分解実験の結果を改質処理も考慮して評価したところ、熱分解ガス改質処理に

おいて回収熱量の増加には熱分解炉での回収熱量の増加が不可欠であることが分かった。そのためには、酸素比 0.3 程度での部分燃焼で熱分解炉内温度を維持することで、回収熱量の増加に効果があることが分かった。また高温における水蒸気の投入が回収熱量の増加に効果的であることが分かった。今回行った実験条件において RUN7 の 800 の水蒸気投入量 $H_2O/C = 0.724$ の条件が最も回収熱量が高くなり、ガス改質処理後の冷ガス効率(= 単位原料重量当たり回収熱量/単位汚泥重量の熱量×100)は 48%となった。そして、800 以上の条件にすることで冷ガス効率の更なる向上が見込まれる。

参考文献

- 1) 河口国康：都市廃棄物のガス化溶融処理における熱分解挙動に関する研究，長岡技術科学大学大学院工学研究科修士論文 (2000.3)
- 2) 呉畏：廃棄物熱分解ガス化プロセスの高性能化に関する，東京工業大学学位論文，p64，平成 14 年度
- 3) 呉畏，吉川邦夫：固体廃棄物の定温熱分解ガス化に関する研究，日本機械学会論文集(B 編)，69 巻，682 号，pp.223-230 (2003.6)

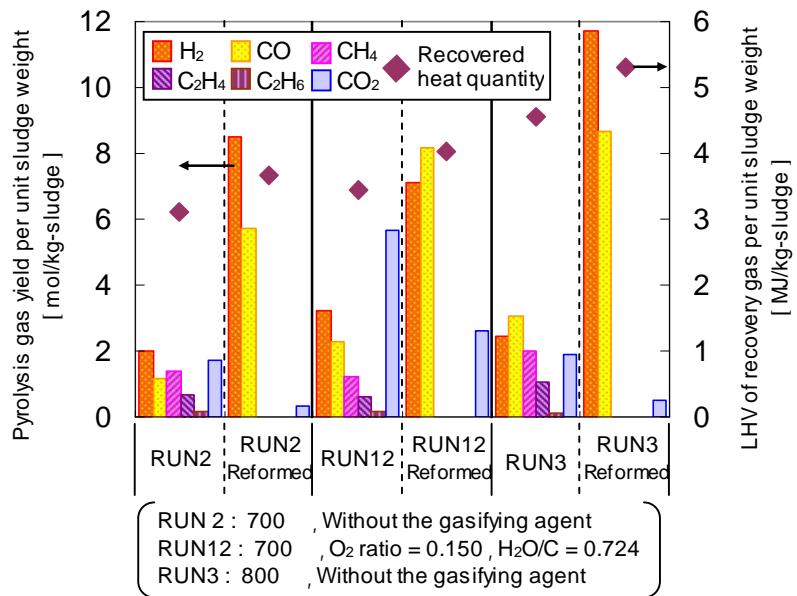


Fig. 8 Prediction result of reforming gas composition