

平成27年度

「高エネルギー場を利用した廃棄物の
処理と有用物質への転換システムに関
する調査研究」
報告書

平成28年3月

東京工業大学 大学院理工学研究科化学工学専攻

関口 秀俊

一般社団法人 日本海事検定協会安全技術サービスセンター

萬崎 陸生

1. 研究目的

ビルジに代表される含油廃棄物やケミカルタンカーのタンク洗浄水などの廃棄物は有害な化学物質が含まれている可能性がある一方で、処理の方法によっては有用物質への変換やエネルギー回収が可能と考えられる。そこでこの研究では、プラズマ場や熔融塩場などの高エネルギー場を利用することにより、これらの廃棄物を小規模装置により安全に処理するだけでなく、一酸化炭素や水素などの有用物質への転換とさらにこれらを燃焼させてエネルギー回収をも可能とする処理システムの開発を目指し、このための基礎的知見を得ることを目的とする。

この研究における特色は、上述したようにプラズマ場や熔融塩場といった高エネルギー場の利用に他ならない。前者は、マイクロ波放電やアーク放電を利用することによりプラズマを発生させ、局所的に数千度以上の超高温場を形成させるものであり、これにより瞬時に触媒無しで廃棄物に含まれる炭素成分を熱力学的に安定な一酸化炭素や水素に変換できると考えられる。さらに廃棄物に含まれる無機物は安定な酸化物に、ハロゲンは容易に回収可能な水素化物に変換されると想定される。一方、熔融塩場は種類により数百度以上千度弱の温度を有する安定な液体であり、ここに触媒を懸濁させることで低温でも放電場と同様な反応が期待できる。特に熔融塩場は、太陽熱を集熱して熔融塩に与えこれを循環することで高温の反応場が構築できるため、クリーンなエネルギーを用いる反応システムの構築が期待される。

ここでは、このような特色ある 2 つの高エネルギー場の利用による廃棄物処理実験を行うと共に、反応機構を解析し、これらから処理システム構築のための知見を得る。そして、これらの高エネルギー場の特徴と欠点、差異などを明らかにし、廃棄物の特性や含有物に適した処理システムの設計を行う。なお、得られた成果は学会等に広く公表し、これにより環境保全に貢献する。

2. 平成 27 年度の成果

平成 27 年度は、マイクロ波放電より消費電力が小さいグライディングアーク放電を用いて擬似廃棄物としてのセルロースの処理実験を行った。この際、セルロースが粒子状であることから、噴流層内にこの放電を導入した処理を行い、そのガス化挙動を調べた。

2-1. グライディングアーク放電を導入した噴流層によるセルロースの処理

グライディングアーク放電とは、Fig.1 に示すように、拡大する電極間に初期放電を起こし、電極間に導入したガス流によりその放電位置が移動していく放電である。放電位置により性質の異なるプラズマと変化する特徴を持つ。また、このプラズマはこれまで研究してきたマイクロ波放電プラズマほど大きな出力を必要としない。一方、噴流層は逆円錐状で、グライディングアークの電極形状と似ており、共に下部よりガスを導入する必要から、この組み合わせが可能となる。そこで、ここでは、擬似廃棄物としてのセルロース粒子を用いて噴流層を形成し、ここにグライディングアーク放電を導入することで、セルロースのガス化処理を行うことを試みた。またこの際、噴流層に触媒を加えて、その効果も検討した。

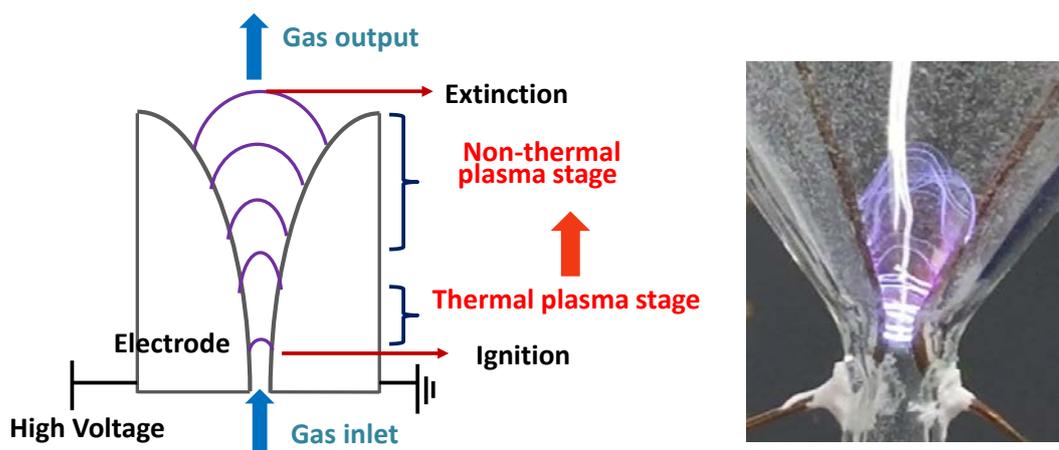


Fig.1 Gliding Arc Discharge

2-2. 実験および平衡組成

実験装置図および反応器を Fig.2 に示す。反応場は不活性雰囲気とするため、導入ガスを窒素とし、事前に熱交換器で所定温度に加熱した。また、反応器自体もヒーターでその温度まで加熱した。セルロース粒子は初期の導入して、その後は導入しないため、実験はセミバッチ式となる。実験手順は所定のセルロースを導入後、ガスを流すと同時に放電を開始し、生成したガスの生成量と組成の経時変化を測定した。また、セルロースと共に $\text{Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を導入した実験も行った。主な実験条件を以下の Table1 にまとめる。

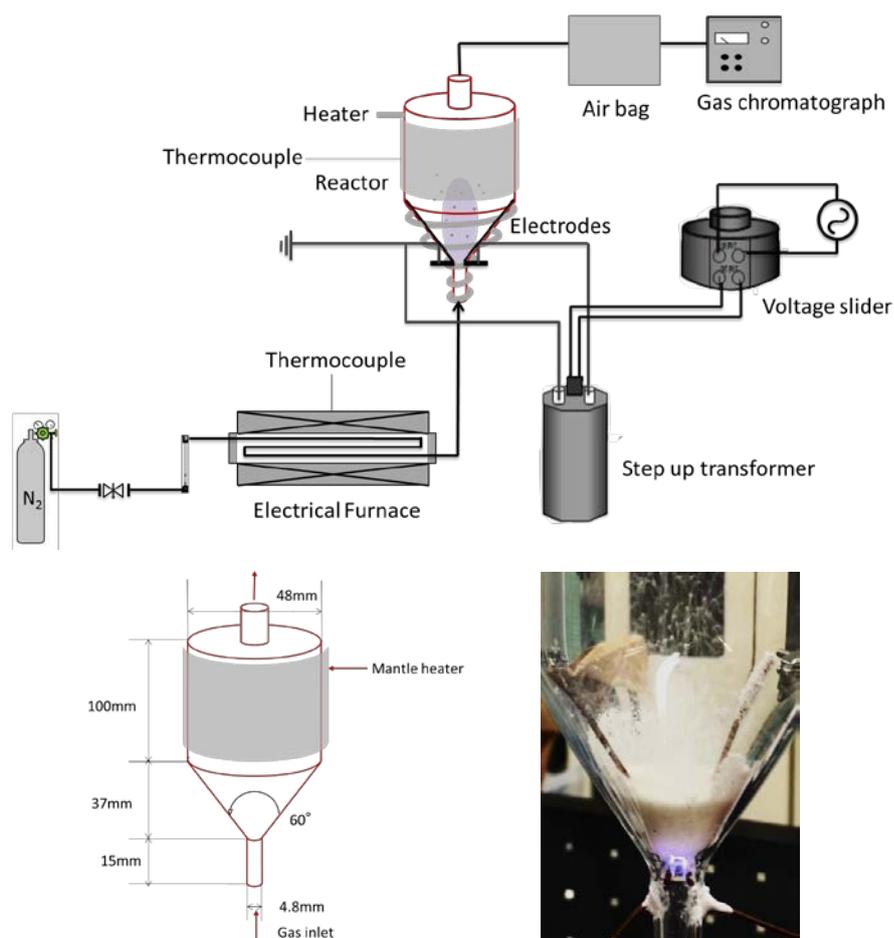


Fig.2 Schematic of experimental apparatus and photo of the reactor

Table 1 Experimental Conditions

Copper electrode diameter [mm]	1.0
Electrode angle [°]	60
Frequency [Hz]	50
Applied voltage [kV]	0, 3.9, 4.5, 5.3
Reaction duration [min]	12-20
Nitrogen gas flow rate [L·min⁻¹]	4.1, 3.6
Gas temperature [°C]	170, 210, 250

Fig.3 は、セルロースの熱分解挙動の参考データとなるセルロース組成での平衡組成図である。ここで注目するのは H₂ や CO であり、前者は 500K 以上で、CO は 650K で生成が始まり、共に 700K 以上でその生成が顕著になることがわかる。すなわちこの温度以下では生成は熱力学的に不利となることを示す。

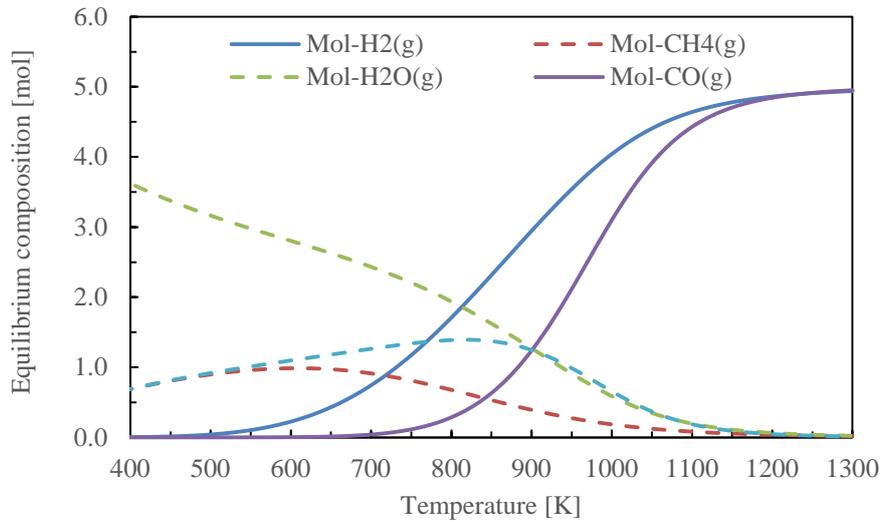


Fig.3 Equilibrium composition

2-3. 結果および考察

Fig.4 は、グライディングアーク放電の放電電圧を変化させたときの H 基準のセルロースの転化率、すなわちセルロースが持つ水素成分がどれだけ水素へ添加したかを示すものである。温度条件は 210°C であり、放電を起こさない場合にはこの温度ではガス化が起こらないことがわかる。一方、放電を起こすことでガス化が進行すること、また印加電圧が高いとガス化が促進することがわかる。したがって、グライディングアーク放電は通常では進行できないガス化を行う効果を持つといえる。Fig.5 はガス温度によるガス化の影響を調べたものである。縦軸はセルロース 1g 当たりの全処理時間平均の水素生成速度を示す。これより、このガス温度域ではほとんどグライディングアーク放電は水素生成に影響しないことがわかる。これは、上述したようにこの温度域では熱分解が進行しにくい、グライディングアーク放電により生成した活性種がガス化を促進するためと考えられる。

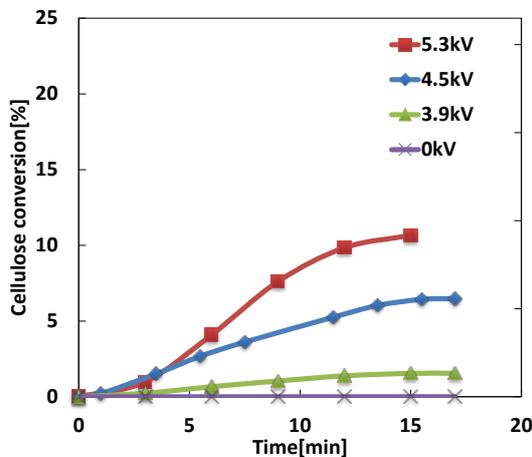


Fig.4 Cumulative cellulose conversion based on hydrogen with time

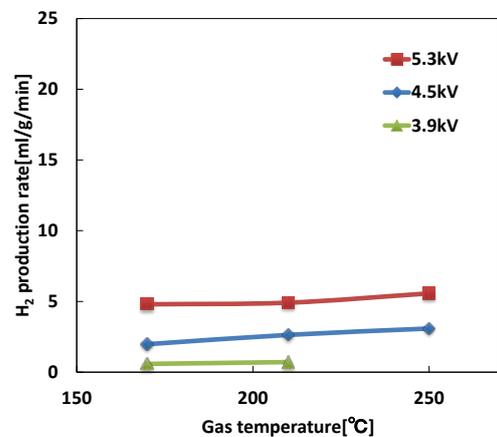


Fig.5 H₂ production rate as a function of gas temperature

セルロースの噴流層に Ni/γAl₂O₃ 触媒を導入した際の結果(導入量 30wt%処理温度 210℃)を Fig.6 に示す。縦軸は、その時間におけるセルロース 1g 当たりのガスの生成速度である。これより、触媒の導入により水素の生成量が増加することに加え、CO の生成も促進されることがわかる。上述したように熱力学的考察からはこのような低温域ではガス化は進行しないので、グライディングアーク放電と触媒の相乗効果が見られたと結論できる。水素基準の転化率の経時変化を Fig.7 に示す。これより触媒導入により約 2 倍の転化率の上昇が確認された。

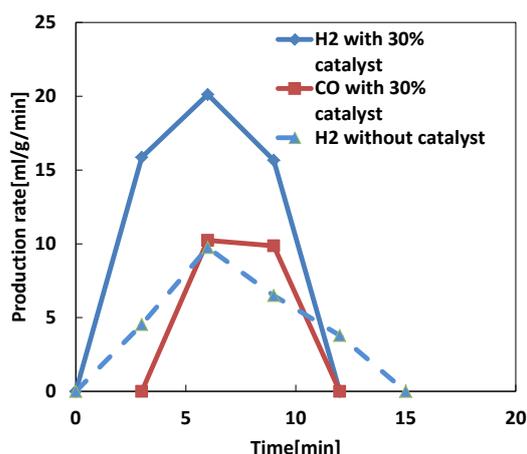


Fig.6 Effect of catalyst on gas production rate

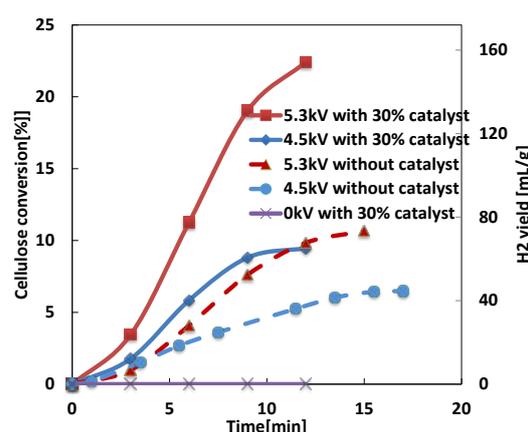


Fig.7 Effect of catalyst on cumulative cellulose conversion

噴流層への触媒導入量の影響を調べた結果を Fig.8 に示す。横軸はセルロース導入量に対する触媒量の比率を示す。この結果から、導入量には最適値が存在した。これは、量を増やしていくと触媒がセルロースや活性種と有効に接触する機会が増えるためにガス化が促進されるが、一方、増やしすぎると触媒とセルロースの密度差のため、触媒が下部に偏析しやすくなり、その結果、混合状態が悪くなるためと考えられる。

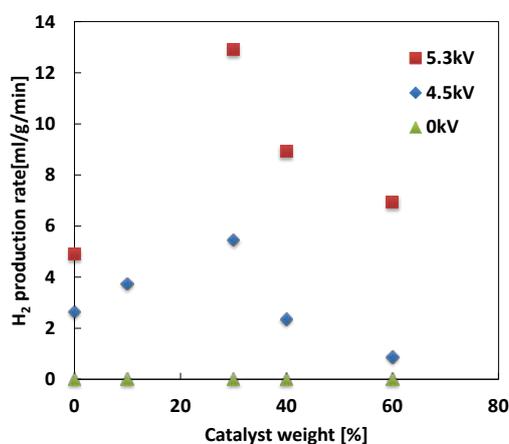


Fig.8 Effect of catalyst weight on H₂ production rate

Table 2は生成したガスが持つ燃焼熱の比較である。得られた結果のうち最適な条件では、セルロースが持つ燃焼熱の約 16%がガス化された。一方、比較実験として電気炉でガス化を行った場合、500℃の条件でも約 10%となった。上述したようにグライディングアーク放電を導入した実験の温度はガス化が進行しない温度域であり、以上をまとめて、グライディングアーク放電と触媒の協奏により、セルロースの低温ガス化に成功したといえる。

Table 2 Heating value of product gas

Heat of combustion for cellulose	17 kJ/g
Heating value of gas products in spouted bed assisted by 5.3kV GAD	2.7kJ/g
Heating value of gas products in EF(500°C)	1.7kJ/g

2.4 まとめ

グライディングアーク放電を導入した噴流層を用いて疑似廃棄物であるセルロースのガス化を試みた。その結果、ガス化の基礎的な知見として以下の結論を得た。

- グライディングアーク放電により通常ではガス化しない温度でガス化に成功した。
- グライディングアーク放電の放電電圧を上昇させると転化率は上昇した。
- Ni/γAl₂O₃触媒の噴流層への導入はガス化の促進に有効である一方、導入量が多すぎると噴流条件が変化するため、最適導入量が存在することが示唆された。

3. 3年間（平成 25 年度～平成 27 年度）の成果

本研究ではプラズマ場と熔融塩場の 2 つの高エネルギー場の利用による廃棄物の処理の研究を平成 25 年度より 3 年間で進めてきた。プラズマ場の利用では、平成 25 年度に報告したように、プラズマ自体が持つ高エネルギーを利用するマイクロ波放電プラズマを用いた処理と、ここで報告したように、プラズマを処理の活性化に用い、処理自体は熱エネルギーを利用するグライディングアーク放電を用いた処理である。一方、熔融塩場の利用は、平成 26 年度に報告した炭酸塩による処理である。

マイクロ波プラズマを用いた疑似廃棄物の処理では、マイクロ波放電が、無電極放電であること、多くのガス種でプラズマを発生させることができること、放電管の構造が簡単で電極の物質が混入しないために純度の高いプラズマが生成可能であること、ガス温度がおおよそ 4～5000℃程度、そして電子の温度はそれよりも高いなどの特徴を持つことから、廃棄物との反応においては、酸素がない状態でもプラズマ自体が持つエネルギーにより熱分解が可能と予測され、また高温のためタールなどの副生成物も抑制できると期待された。

実験の結果、マイクロ波プラズマを用いたガス化における合成ガスへの転化率は 20%以上であり、マイクロ波電力の増加に伴って転化率は上昇した。ただ、CO と H₂ の比率は電力や供給量の条件を変えてもほとんど変化がなかった。また、プラズマで処理したセルロースの重量変化は約 350°Cでの熱処理に相当したが、残渣には違いが見られ、加熱や冷却速度がガス化反応機構へ影響すると考えられた。

グライディングアーク放電を導入した噴流層のガス化では、通常ではガス化しない温度でガス化に成功すると共に、Ni γ Al₂O₃ 触媒の噴流層への導入がガス化の促進に有効であることを示した。これらのことから、プラズマ場は、いわゆる通常の温度場とは異なる処理機構でガス化が進行するといえる。

一方、熔融炭酸塩を利用したガス化では、セルロース、バイオマス廃棄物（割箸、新聞紙、鋸屑）、および鋸屑から作成した炭の、いずれの原料でも熔融塩と触媒（Ni/Al₂O₃）の組み合わせが、単独の場合と比較して、ガス化量やガス化速度への効果、そして生成するタールの削減が顕著に示された。さらに、実験結果を利用した連続ガス化装置のプロセス概念設計も行い、CO₂ を吹き込まない熱分解ガス化プロセスと CO₂ を吹き込んだガス化プロセスを個別に行うプロセスが、導入する CO₂ 量を削減し、高い水素/CO 比の達成や、得られるエネルギーアップグレード率が高くなることを示した。熔融塩場は、比較的、通常の温度場の処理と類似性があるものの、廃棄物処理の際に問題となるタール生成の削減効果は熔融塩場の特徴といえる。これはおそらく液体であるが故の高い伝熱速度に由来するものと推測される。

総括すると、高エネルギー場という特徴を活かしたプラズマ場と熔融塩場を用いた廃棄物処理プロセスを提案し、その基礎的実験を通して可能性を示した。また、処理機構は異なると考えられる一方で、どちらの場においても触媒の導入は効果があることも明らかになった。今後は、これらの高エネルギー場において触媒が効果的に活用できる条件を探索するとともに、実用化に向けたプロセス設計を進めていく必要がある。

4. 謝辞

本研究を遂行するにあたり、日本海事検定協会様には 3 年間にわたり研究費の支援を頂きました。ここに御礼申し上げます。