

博士論文

バイオマスガス化技術の実用化研究及び
エネルギー作物を利用した放射線汚染地域への
適用に関する検討

松本 啓吾

目次

1. 緒言

1.1 背景

1.1.1 バイオマス利用技術及びガス化プロセス

1.1.2 放射性物質汚染地域を活用したエネルギー作物栽培及び発電事業

1.2 目的

1.3 本研究の構成

2. バイオマスガス化モデルの開発

2.1 バイオマスガス化液体燃料製造システム

2.2 バイオマスサンプル

2.3 バイオマス分析方法

2.4 ガス化モデル

2.5 バイオマス分析方法検討結果及びガス化試験結果

2.5.1 バイオマス分析方法検討結果

2.5.2 2t/日試験プラントでのガス化試験結果

2.6 ガス化モデルによる解析結果

2.6.1 シフト反応率

2.6.2 メタン転換率

2.7 冷ガス効率と未燃分

2.8 まとめ

3. バイオマスチャーガス化モデル及びリサイクルによる効率向上

3.1 試験方法

3.1.1 バイオマスサンプル

3.1.2 試験装置

3.1.3 排出チャー分析方法

3.2 試験結果

3.2.1 モデル選定

3.2.2 ガス化反応速度の温度依存性

3.2.3 ガス化反応速度のガス化剤分圧依存性

3.2.4 バイオマス種類によるガス化反応速度の比較

3.3 チャーリサイクル系の運転結果

3.3.1 チャーリサイクル系試験装置

3.3.2 運転結果

3.4 実機プロセス検討結果

3.5 まとめ

4. 放射性物質汚染地域有効活用によるバイオマス原料確保及び 発電事業可能性に関する基礎検討

4.1 放射性物質汚染地域の背景及び取組

4.2 想定モデル

4.3 ガス化プロセスでの Cs 挙動検証方法

4.3.1 Cs 挙動把握のための基礎試験方法

4.3.2 平衡計算による検証方法

4.4 ガス化プロセスでの Cs 挙動検証結果

4.4.1 基礎試験結果

4.4.2 平衡計算による検証結果

4.5 バイオマス発電システム経済性試算

4.5.1 プラント条件検討

4.5.2 経済性検討結果

4.6 まとめ

5. 放射性物質汚染地域へのバイオマスガス化プロセス導入の有効性 評価と課題抽出

5.1 本研究のガス化プロセスへの有効性まとめ

5.2 福島県浪江町を想定したケーススタディ

5.2.1 土壌からエアロソールへの Cs 移行

5.2.2 栽培条件の検討

5.2.3 燃料保管・供給条件

5.2.4 放射性物質汚染土壌地域由来の経済性への影響の感度解析

5.2.5 長期計画の必要性

5.3 まとめ

6. まとめ及び今後の展望

6.1 バイオマスガス化モデルの開発

6.2 バイオマスチャーガス化モデル構築及びリサイクルによる効率向上

6.3 放射性物質汚染地域へのバイオマスガス化プロセスの適用

6.4 研究全体の総括

Appendix: ランダムポアデルの導出方法

参考文献

発表実績

謝辞

1. 緒言

1.1 背景

1.1.1 バイオマス利用技術及びガス化プロセス

(1) バイオマス利用技術

主に木や草類からなるバイオマスはカーボンニュートラルであり、その潜在量の多さ（世界全体のバイオマスエネルギー総量は 173EJ、余剰耕地によるエネルギー作物の供給可能性は 110EJ、合計で約 280EJ で、この数値は現在の世界のエネルギー所要量の約 7 割）^[1]から、化石燃料代替として積極的なエネルギー利用が期待されている^[2]。

一方、バイオマスのエネルギー利用は、繊維質であるために粉砕動力が高く、供給系内で閉塞しやすく^[3]、安定搬送が難しい等、供給系設計の困難さから、主に、プロセスが比較的シンプルな燃焼利用に限られてきた^[4]。

燃焼利用時のプロセス例を Fig. 1-1 に示す^[5]。燃焼利用としては、流動層方式を用いてバイオマスを主に珪砂からなる流動材の中で燃焼し、蒸気タービンにより発電（ランキンサイクル）、あるいはそのまま熱利用する形式^[6]や、事業用の石炭焚発電所の燃料の一部として混合燃焼し、同様に蒸気タービンにより発電利用する形式^[7]が挙げられる。しかしながら、バイオマスは薄く広く存在する燃料であり、燃焼利用時には、発電単価低減のために安価で収集しやすいバイオマス利用に限られ^[2]、プラント規模は一般に小さい。蒸気タービンを用いたランキンサイクルではプラント規模が小さいと、発電効率が大幅に低下する^[8]。また、事業用の石炭焚発電所に混合燃焼する場合には、既存の設備ではバイオマスの粉砕動力が高く、数%という低い混合率に限られる^[9]。

そこで、本研究ではバイオマスの利用技術として、部分燃焼ガス化プロセスに着目した。

(2) ガス化プロセス

バイオマス利用技術の比較を Table 1-1 に示す^[10]。部分燃焼ガス化は燃焼プロセスのため、草木全てのバイオマスを利用可能であり、部分燃焼ガス化により得られる H_2 、 CO を主成分とした生成ガスを触媒合成することで、高付加価値な液体燃料（メタノール、FT 合成油：Fischer-Tropsch 法による炭化水素系燃料 等）をエネルギー収率で 40~60%という高収率で合成可能である。

同じ液体燃料製造プロセスとしてエタノール発酵が挙げられる。現状、ブラジルにおいて、さとうきびからのエタノール発酵は商用化に成功している^[11]が、将来的に食物と競合する懸念がある。このため、食料と競合しないセルロース系バイオマスからのエタノール発酵に関する研究が数多く行われてきたが^[12]、バイオマスを微粉碎、糖化し、発酵させるために莫大なエネルギーが必要となる。結果として、これらのプロセスのための所内動力がバイオマス熱量を上回るため、カーボンニュートラルではなく CO_2 の発生要因となってしまうという報告^[12]もあり、大きな技術革新が望まれている。

以上の議論により、部分燃焼ガス化と触媒合成による液体燃料製造プロセスの組合せは、エネルギー効率が高く、使用できるバイオマス種類に制限が少ないことから、非常に有効なプロセスと考えられる。また、部分燃焼ガス化とガスエンジンと組み合わせることで、エンジン効率は小型でも発電効率が高いことから、小規模の分散型発電においても比較的高い発電効率（25~35%）が維持可能である。

バイオマスガス化液体燃料製造システムは、比較的燃料系のハンドリングが容易な石炭からのガス化液体燃料製造（CTL：Coal To Liquid）でも、精密ガス精製設備が必要である等^[13]、高コストであることに加え、バイオマスを燃料とする場合には供給系が複雑となるため、プラントコストが高く、現在、商用機の実績はない^[14]。一方、発電システムは平地が多く、比較的安価に多量のバイオマスが収集可能な海外では商用機の運転実績は多い^[15]。しかしながら、国内では依然として、バイオマスの収集コストが高く、商用化事例が限られている^[16]。

高いバイオマス収集コストやプラントコストを低減するためには、各機器の

コスト低減も考えられるが、信頼性、安全性も同時に低下する。一方、プラント効率を向上することができれば、製品コストを低減することが可能となる。また、ガス化プロセスは、技術的にも実用化に至っておらず、ガス化プロセスの技術的な実用化の目処付けを行うことも重要であると考えられる。

ガス化プロセスのプラント効率向上には、生成ガス組成の予測が重要である。理想のガス組成が得られれば、液体燃料合成やガスエンジンの発電効率を高めることが可能である。例えば、メタノール合成であれば、 H_2 と CO の比を2:1とするのが望ましい。一方、ガスエンジン利用では、生成ガス組成によって、エンジンの運用条件を変更する必要がある^[17]。

また、プラント各所の廃熱を活用することも重要である。液体燃料製造であれば、触媒合成後のオフガス組成もガス化時の生成ガス組成から決まる。オフガスは燃料炉によって熱回収が可能である。したがって、ガス組成を予測することで、廃熱利用を含めたプラント全体のマスヒートバランス検討が可能となると考えられる。

次に、ガス化プロセスで排出される副生物チャーのガス化特性把握が重要である。2t/日試験プラントの運転結果から、固体未燃分であるチャーが投入バイオマス熱量の5%程度を有したまま排出されることがわかっている。ガス化炉を大型化（滞留時間を増加）すればガス化率の向上が図れるものの、滞留時間増加は、数秒でもプラントの大型化につながり、建設コストが大幅に増加する。このため、プラント効率向上のためには、このチャーをガス化炉へリサイクルして反応させ、ガス化率を向上することが有効であると考えられる。

1.1.2 放射性物質汚染地域を活用したエネルギー作物栽培及び発電事業

バイオマス利用に当たっては、バイオマスガス化プロセスについて技術側の実用化の目途は得られたとしても、バイオマスの原料収集、プラント供給、プラント運用、液体燃料供給・電力事業者と、多くの分野にわたる関連事業者の連携が得られず、実用化に至らないケースが多いものと考えられる。

これは、一般にバイオマス発電事業には100t/規模のバイオマスが必要であ

ると言われており、バイオマスを多量に確保する必要があるものの、特に日本では100t/日規模のバイオマスの確保が困難であること、また、化石燃料を用いるときよりも液体燃料・発電単価が高く、事業成立が困難であるためである。このため、バイオマスをうまく活用し、ガス化プロセスによるメリットを各分野の事業者で享受できるようなバイオマス活用モデルの構築が重要となる。

2011年3月11日に起こった東日本大震災に伴う福島第一原子力発電所事故により大気中に放出された放射性物質により、広範囲の森林、土壌が汚染される結果となった。特に農地は一度荒地になると回復に時間やコストを有し、農業生産の再開は困難となることから、有効活用が望まれている。

このため、各地で除染作業が進められているが、独立法人産業技術総合研究所の解析によると、農業地の除染費用は地表面から5cmの土壌除去、客土に加え、減容化、中間貯蔵施設コストが加わると5,447万円/haにも上ると試算されている^[52]。また、土壌の表面2.5~3cmに存在する^[62-63]放射性Csを全て除去するとなると、福島、宮城、山形、栃木、群馬の各県で処理が必要な量は、東京ドーム32杯分(数千万m³)にのぼると試算されている^[18]。4章で述べるように除染技術、減容技術、保管技術の開発は進められているものの、実質的に全域の除染はほぼ不可能であるとともに、仮に除染、減容化できたとしても膨大な量の汚染土壌を保管・処理する必要がある。

従って、除染だけに頼るのではなく、現状、農業生産ができない汚染農地でエネルギー作物を栽培することで、放射性物質の自然減少により農業生産が再開できるようになるまで、農地の機能を維持しながら、ガス化プラントに必要なバイオマスを確保するということが有効であると考えられる。

そこで、まず、高い成長速度を持つバイオマスであるエネルギー作物を栽培することで、バイオマスを確保することが有効であると考えた。エネルギー作物として、生産性の高さから近年注目されている草本系イネ科資源作物のエリアンサス (*Erianthus adundinaceus*) ^[64]が挙げられる。エリアンサスは多年生であり、東南アジアが原産と考えられるが、一部の品種・系統は東北南部以南で越冬可能のため周年供給が可能である。定植後1~2年の成長は緩慢であるが、3年目以降は乾物収量で2.0kg/m²/年と非常に高く、100t/日プラントを建設した場合、約4.3km四方の土地で確保が可能である。

さらには、土壌からエリアンサスへの放射性物質の移行が多ければ、植物に有害物質を吸収させて土壌浄化を行う、ファイトレメディエーションも同時に可能となり^[116-118]、積極的な除染が可能となる。しかしながら、栽培したエリアンサスは高濃度の放射性物質を含むこととなり、エネルギー利用は困難となる。一方、放射性物質の移行が少なければ、栽培したエリアンサスは放射性物質を多く含まない燃料として活用できる可能性が高くなる。

一方、原子力発電の稼働が問題視される中で、電力を賄うため、老朽化した石油火力等がフル稼働している現状があり、発電単価は石炭火力が 5~7 円/kWh に対し、老朽化した石油焚/天然ガス焚火力では、原油価格の高騰の影響もあって 15~20 円/kWh にも上る試算がある。また、発電効率が低いことから CO₂ 発生にもつながっている^[158]。このため、放射性物質汚染地域で発電を行えば、これらと同等の価格での売電が可能となり、事業性が成立しやすくなる上に、CO₂ 削減にも寄与できるものと考えられる。

従って、放射線物質汚染地域でのエネルギー作物栽培によるバイオマス発電事業は、生産者、事業者の利益を確保しながら農地としての機能を維持・回復し、再生エネルギーを生み出すことができる有効な手段の一つと考えられる。

ただし、放射性物質汚染地域でのエネルギー作物栽培や、ガス化プラント運用では、放射性物質に対する安全対策のためのコスト増加が見込まれ、場合によっては、プラント不成立となることが考えられる。このため、エリアンサス栽培時の土壌からの放射性物質の移行や、栽培したエリアンサスの保管、供給、ガス化時の放射性物質の挙動、プラント運用時の課題、廃棄物処理まで、一連のガス化発電プロセスにおいて、どの部分がネックとなるのかを検討することが重要と考えられる。

1.2 目的

以上の背景により、本研究では、まず、2t/日バイオマスガス化液体燃料製造プラントの運転結果からプラント技術の実用化を図るとともに、バイオマスガス化モデル、バイオマスチャーモデルを構築し、実用機におけるプロセス検討によりプラント高効率化を図ることを目的とした。

また、このバイオマスガス化プロセスの事業化のケーススタディとして、放射性物質汚染地域を活用して、エネルギー作物を栽培し、ガス化発電を行った場合の事業性評価を行うとともに、具体的に福島県浪江町の条件を想定し、土壌からエアロソールへの Cs 移行、気候条件、保管条件、ガス化炉運用といったプラント建設・運用において、文献レビューや基礎試験に基づき、ボトルネックとなる事項を抽出することを目的とした。

1.3 本研究の構成

以上の背景及び目的にもとづいて、各章の構成及び実施事項を述べる。本研究の構成を Fig. 1-2 に示す。

1 章では、本研究の背景、目的、及び実施事項内容を述べる。

2 章、3 章では、第一の目的であるガス化プロセス実用化、高効率化についての研究結果をまとめる。

2 章では、実用化に向けた課題の一つである高効率化について、ヒータ等による熱補完を行わないバイオマス処理量 2t/日試験プラントで得られた結果をもとに、液体燃料製造プロセス、発電プロセスに共通する、バイオマスの工業分析・元素分析結果、及びガス化条件からガス組成を予測するガス化モデル (Fig. 1-3) を構築した結果をまとめる。

3 章では、2t/日試験プラントで得られたチャーについて、管型流通式ガス化炉 (DTF : Drop Tube Furnace) を用いて、チャーのガス化反応速度モデル化を行った結果をまとめる。また、2 章で構築したガス化モデルと合わせて、プラント効率向上を検討した結果を示す。

4 章、5 章では、第 2 の目的である、放射性物質汚染地域でのエネルギー作物栽培によるガス化発電プロセスの事業性及びボトルネックについて、検討した結果をまとめる。

4 章では、まず、エアロソールに含まれる Cs のガス化時における放射性物質挙動評価を基礎試験にて実施した結果を示す。また、2 章、3 章で構築したガス化モデルを用いて、エアロソールのガス化挙動を予測したプロセス検討結果をもとに、放射性汚染物質の影響を受けない条件、すなわち、汚染がない条

件を想定して、バイオマスガス化発電事業を行った場合の経済性試算を実施した結果をまとめる。

5章では、福島県浪江町をモデルとし、2章から4章までの結果を活用して、放射性物質の影響を受ける場合のケーススタディを行い、ボトルネックとなる事項を抽出した結果をまとめる。

6章では、以上の結果を受けてまとめ及び今後の展望を述べる。

Table 1-1 Comparison of biomass utilization system^[10,12,14-16]

Process	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
	Direct combustion		Thermal gasification		Carbonization	Fermentation	
Main component	Fluidized bed Combustor	Boiler	Catalytic synthesis	Gas Engine Gas Turbine	Kiln Gas Engine	Fermentation system	
Material	Wood & Grass	Wood	Wood & Grass		Wood & Grass	Grain	Composite
Product	Electric power	Electric power	Liquid Fuel	Electric power	Carbide	Ethanol	Methane
Efficiency*1	15~35%	30~40%	40~60%	25~35%	20~30%	15~30%	10~15%

*1 Efficiency = (Heat value of product or Generated energy) / Heat value of biomass

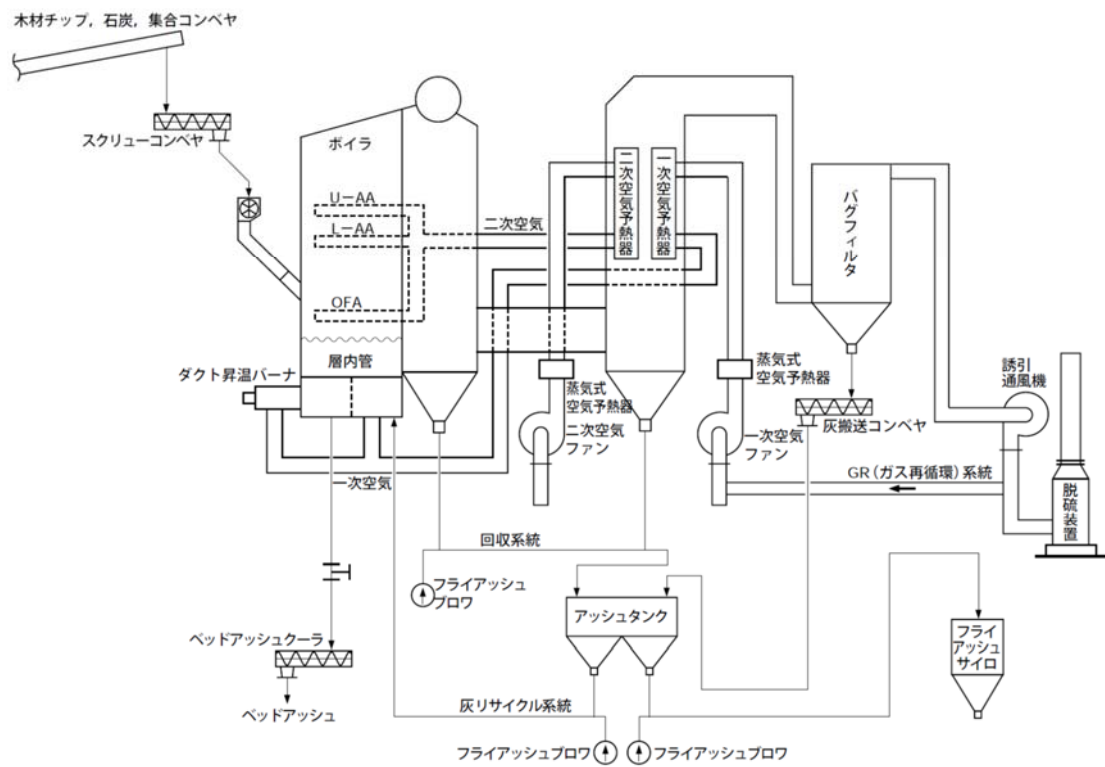


Fig. 1-1 Combustion technology for biomass^[5]

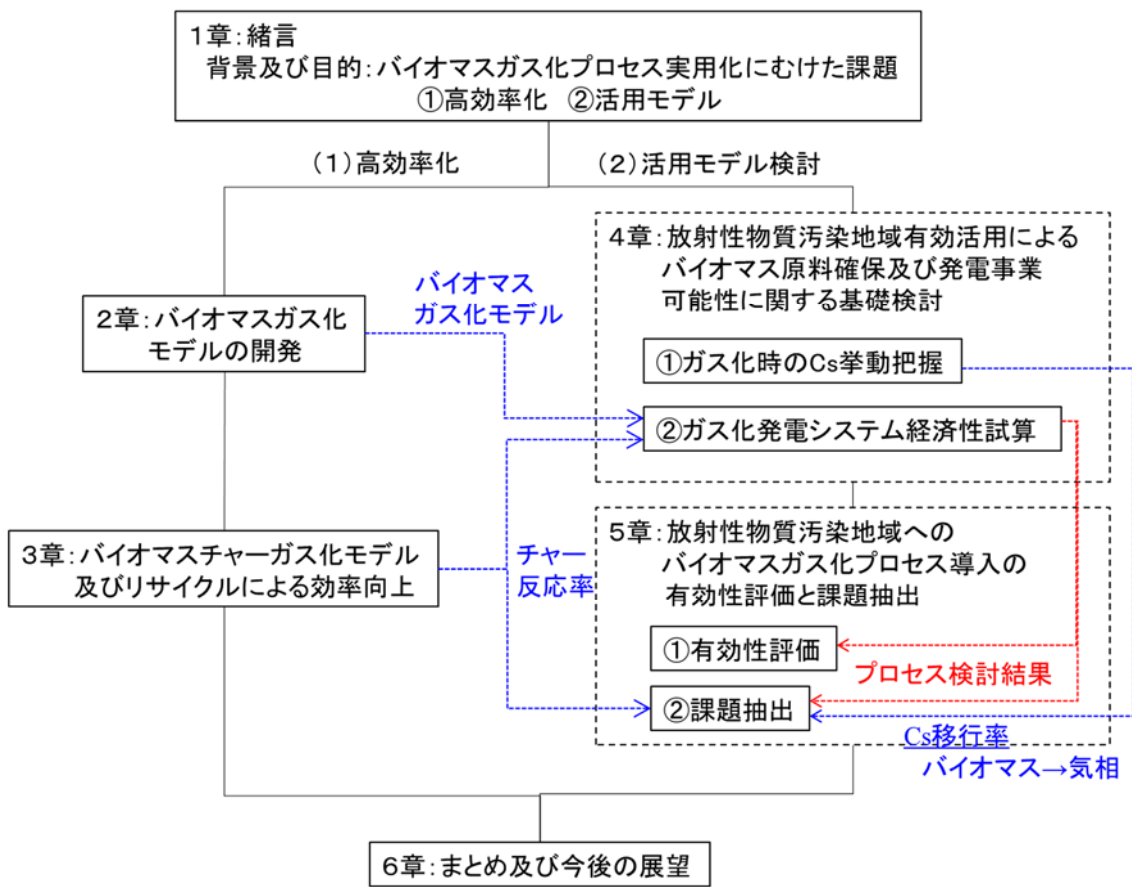


Fig. 1-2 Schematic diagram of this thesis

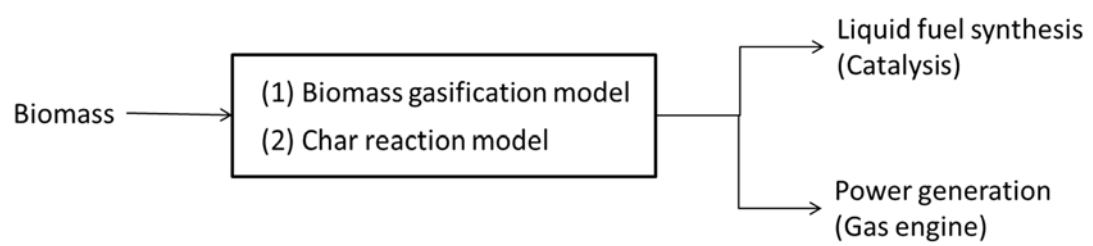


Fig. 1-3 Biomass gasification model

2. バイオマスガス化モデルの開発

ガス化時の生成ガス組成は、高温で十分な反応時間が確保されれば、平衡状態に達するはずである。しかしながら、バイオマスをガス化すると、平衡計算では発生しないメタン等が 5%以上含まれており、水蒸気と CO から H₂ を合成するシフト反応も 800~900℃程度の温度域では平衡に達成しないことがわかっている^[13]。このため、平衡計算のみでは正確なメタノール合成収率等を推算することは困難である。

バイオマスや石炭のガス化プロセスにおける生成ガス予測については、試験装置レベルで数多くの研究がなされてきており、平衡組成からのずれをアプローチ温度（反応に時間を要する特定の反応のみ、平衡温度より温度が低いとみなして解析を行う）を用いたモデル等が提案されている^[66]。一方、実際のプラントでは、試験装置で用いるようなヒータ等による熱補完は行われず、より理想的な生成ガス組成を得るためにガス化材の投入位置が工夫される。しかし、実際のガス化プロセスでのガス組成を詳細に解析したガス組成予測モデルは、プラントメーカーのノウハウであると考えられ、公開文献は見受けられない。

また、ガス化液体燃料製造プロセスとガス化発電システムでは、使用するガス化炉方式は異なる。部分燃焼ガス化における代表的な方式の比較を Table 2-1 に示す^[10]。

バイオマスガス化液体燃料製造プロセスは、炉内でバイオマスを浮遊させながらガス化させる形式^[67]である噴流床方式が適していると考えられる。特に Fig. 2-1 のように上部に向かって径が大きくなるようなガス化炉を採用することで以下のメリットが考えられる。

- ① 木質・草本系ほぼ全てのバイオマスに対応可能である。
- ② ペレット成型前程度に粗粉碎された粒子径での運用が可能である。大粒径のバイオマスは断面積が小さく上向き流速が速いガス化炉下部で浮遊し循環することで完全にガス化し（自己再循環型粒子流動）、一方、小粒径のバイオマスは断面積が大きく上向き流速が遅いガス化炉上部で浮遊しガス化する。
- ③ ガス化温度の調整が比較的容易であることから、生成ガス組成のコント

ロールが可能であり、目的合成物に適した生成ガスを得ることができる
ことに加え、バイオマス粒子が炉内で循環することで安定した合成ガス
性状が得られる。

- ④ 部分燃焼ガス化により炉内に形成される高温部分でタールが分解される。
- ⑤ 大型化が容易である（バイオマス供給量で 100t/日～数千 t/日）。

一方、ガス化発電プロセスについては、以下の理由から、全てのバイオマス
に対応可能で、粉砕が不要な流動層方式炉が適していると考えられる。

生成ガスはガスエンジンで燃焼させるため、生成ガス組成を安定させる必要
はあるものの、液体燃料合成時（例：メタノール[CH₃OH]合成時は生成ガス中
の H₂/CO 比=2）のように、ガス組成を大幅に調整する必要がない。このため、
粉砕が不要で、所内動力を低減可能な流動床方式が適していると考えられる。

ロータリーキルンについても、微粉砕が不要で特に水分が多いバイオマス等
の小規模な使用に適しているが、炭化前のバイオマス飛散を防ぐために草系バ
イオマスはペレット化する必要があり、機械的に炉を回転させるために単機あ
たりの容量に上限がある。

このように液体燃料製造プロセスと発電プロセスではガス化炉形式が異な
るものの、本研究でガス化温度として想定している 800～1200℃では、O₂と
の反応速度はガス化反応に比べ約 4 桁高い報告があり^[68]、部分燃焼がまず起
こり、その後 CO₂や H₂O によるガス化反応が起こることから、共通のガス化
モデルを構築できるものと考えられる。

そこで、本章では、2t/日試験プラント運転結果を用いてガス化モデルを構築
した結果をまとめる。

農水省委託事業により三菱重工業（株）内に設置された 240kg/日試験設備
運転結果をもとに^[69]、NEDO 国プロ事業により、外部からのヒータによる熱
補完を行わないバイオマス処理量 2t/日の噴流床ガス化炉を有する試験プラン
トを中部電力（株）川越発電所内に建設した。本試験プラントは、世界で初め
てバイオマス供給からメタノール合成までの一貫運転を成功させたものであ
る^[67]。

また、ガス化特性把握のためには、バイオマス原料の性状を正確に分析する

ことが重要である。しかしながら、石炭向けに確立された固体燃料の分析方法の中で、固体燃料中に含まれる灰の組成や融点の分析を行う際、固体燃料の灰化温度が 815℃と定められており（JIS-M8812）、K や Na 等、揮散しやすいアルカリ金属を多く含み、灰融点が 800℃以下になる場合もあるバイオマスには適合しない懸念があった。そこで、灰化温度と灰特性分析結果の比較を行い、バイオマス性状に適した灰化温度をまず検討した。

2.1 バイオマスガス化液体燃料製造システム

Fig. 2-1 にバイオマスの供給からメタノール合成までを一貫して行う 2t/日バイオマスガス化液体燃料製造システムのプロセスフローを示す。本試験プラントは、以下の設備から構成されている^[70-71]。また、Fig. 2-2 に試験プラントの全景を示す。

(1) バイオマス供給

受入れたバイオマスについて、まず、粉砕機の保護のために金属検知器等を用いて異物を除去した。その後、バイオマスには通常受入れ時に 40～50%の水分が含まれているため、プラント効率を維持するために、バイオマス中水分が約 10%となるまで乾燥した。その後、ピン型粉砕機によって平均短径で 1～2mm まで粉砕した。

粉砕したバイオマスは、ガス化剤の一部の水蒸気を用いたインジェクタ（バイオマスバーナ）でガス化炉へ供給した。インジェクタはガス化炉から有害な生成ガスが供給系に逆流しないようにするシール機能も兼ねている。条件にもよるが、インジェクタでは、バイオマス供給量 83kg/h（2t/日）に対し、標準的に水蒸気を約 60kg/h 供給した。

(2) ガス化炉

外部からの補助ヒータを用いずに、部分燃焼による発熱のみでガス化温度を確保し、メタノール合成に適した生成ガスを得ることができる噴流床型のガス化炉を用いた。ガス化炉のスケールが小さい場合には相対的に外部へ熱が放出されるヒートロスが小さくなるため、ガス化温度を維持するためには、数 t/日規模のバイオマス処理量が必要である。

ガス化炉内の温度範囲は 800~1,000°C程度である。Fig. 2-1 に示すように、炉は上部に向かって径を大きい形状とした。バイオマスを粉砕すると幅広い粒子径をもつため、大粒子が炉底に落下しないように炉下部の噴出流速を増加させ、ガス化炉内を循環させるとともに、小粒子については、反応が十分に進む前にショートパスにより排出されないようにガス化炉上部の流速を低減した。また、炉上部を大きくすることで、反応時間も約 3~5 秒（負荷、条件により異なる）確保できるようにした。ガス化炉はハンドリングも考慮し、設備がシンプルな常圧を採用した。

バイオマスは炉の中央部から前述のバイオマスバーナを用いて供給し、ガス化剤はインジェクタを含む 4 か所から各々独立して流量を調整して供給し、ガス化剤組成（水蒸気濃度及び O₂濃度）を調整した。また、火格子をガス化炉の炉底に設置し、一部落下してきた大粒子を熾火燃焼させた。

ガス化特性については、以下の理由からガス化領域に設置された軸方向の 3 点で K 型熱電対にて計測された平均ガス温度を代表ガス化温度としてガス化特性を整理した。

- ① 炉下部の主燃焼域は、滞留時間としてみると 20%以下であり、上部のガス化領域の滞留時間が 80%以上を占め、ガス化反応は主に上部のガス化領域で進行すると考えられるため。
- ② ガス化領域では吸熱反応であるガス化反応及びヒートロスによりガス化領域下部と上部で 50°C程度温度が低下するものの、ほぼ一定に保たれるため。

メタノール合成に適した生成ガスを得るために、ガス化剤として水蒸気と O₂を供給した。ガス化反応とメタノール合成反応は以下の式であらわされる。

- | | | |
|---|---|---------|
| ① | $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | 部分酸化反応 |
| ② | $\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ | 熱分解 |
| ③ | $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ | 水性シフト反応 |
| ④ | $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ | メタノール合成 |

ここで、バイオマスの化学式は、おおよそ CH_2O であらわされる。液体燃料となる主な化合物生成反応であるメタノール合成（④式）や FT（Fischer-Tropsch）合成反応では、 H_2/CO のモル比は 2 とすることが望ましいものの、部分酸化反応（①式）や熱分解反応（②式）で得られる生成ガス H_2/CO モル比は高々 1 であることがわかる。このため、水蒸気をガス化剤として用い、水性シフト反応（③式）を用いて CO と水蒸気からメタノール合成に必要な H_2 を生成する。

また、 O_2 を空気から分離する動力が必要となるものの、空気から予め O_2 を分離した方が、生成ガス量が低減するために系統がコンパクトとなるとともに、生成ガス中の H_2 と CO の分圧が高くなるため、メタノール合成触媒量が低減できる。このため、全体としてプラント効率が高く、コスト低減が図れることから、ガス化剤は空気ではなく、 O_2 を用いることとした。

ガス化剤条件は投入バイオマス中の C 量に対する酸素の投入割合を $\text{O}_2/\text{C}[\text{mol/mol}]$ 、投入バイオマス中の C 量に対する水蒸気の投入割合を $\text{H}_2\text{O}/\text{C}[\text{mol/mol}]$ として定義した。

(3) ガス精製

ガス化炉を出た生成ガスから、まずサイクロンでチャーを回収した。サイクロンはフィルタ等に比べて圧力損失が小さいことから、サイクロンを選定した。バイオマスガス化で得られた副生成物であるチャーは主に未燃炭素と灰から構成される。本プラントではサイクロンで回収されたチャー中に含まれる未燃炭素の分、プラント効率が低下する。

除塵後にガス-ガス熱交換器により、生成ガスを約 300°C まで冷却して熱回

収し、ガス化剤を加熱した。次に、水溶性の触媒毒物質である NH_3 をジェットスクラバで除去した。水洗設備は様々な形式があるが、一般に圧力損失が高い。ジェットスクラバは生成ガスに対して水を高速で吹き付けて液滴を微粒化し、気液混合を効率良く行うタイプの水洗装置であり、圧力損失が小さく、設計条件によっては加圧することも可能であるため、常圧のプロセスに適した水洗装置である。ジェットスクラバでは、生成ガスを常温近くまで冷却し、生成ガス中に含まれていた水蒸気を凝縮してドレンとして排出する。

更に、ジェットスクラバの下流にはバイオマスチップを充填した吸着塔を設置し、ガス化時の副生成物で芳香族等からなるタールを捕集した。タールは触媒設備で析出し、物理的に触媒表面をブロックし、系内閉塞の要因ともなる。図には示していないが、最後に活性炭塔を設置し、微量の H_2S 、 COS 、 HCN 、残存タールを精密除去した。

(4) メタノール合成設備

生成ガスは 3~12MPa に昇圧され、メタノール合成設備に送られる。メタノールは Cu/Zn タイプの触媒を用い、180~300℃で合成を行った。その後、メタノールは合成設備の後に設置されたフラッシュタンクでメタノールと、メタノール合成に使用されなかったメタン等からなるオフガスを分離した。試験プラントではオフガスは下流側の焼却設備で、焼却処理を行った。実機ではオフガスを燃焼させることで熱回収を行う。メタノール合成収率はメタノール合成塔を出た粗メタノール量から評価を行った。

2.2 バイオマスサンプル

試験プラントでは、代表的なバイオマス種としてある程度同一の性状が見込まれるスギ木部、広葉樹、スギ樹皮を用いた。スギ (*Cryptomeria japonica*) は日本で最も広く用いられている木質バイオマスであり、通常は木部 (JC : Japanese Ceder) とスギ樹皮 (JB : Japanese Ceder Bark) に分けて使用される。広葉樹 (MH : Mixture of hardwood) は路上の様々な樹種の広葉樹の

枝を剪定したものであり、通常は廃棄物として燃焼処理されている。また、容易に大量収集できる形態として伐採木、流木、建築廃材を用いた。

バイオマスは一般に灰融点が高いことが多く、気相に移行しやすいアルカリ金属 (Na、K) を多く含む。バイオマスから窒素雰囲気や水蒸気添加条件下で生成した活性炭の灰成分や化学特性について報告がある^[72-74]。これらの報告によれば、750℃以下では炭素と結合したアルカリ金属が残存し、吸着性能や表面積増加に寄与している。また、バイオマスやバイオマスチャーガス化時には、バイオマス中のアルカリ金属や^[75]、添加したアルカリ金属^[76-77]がガス化速度を促進することが知られている。このように、アルカリ金属はバイオマスのガス化特性、物理的特性に大きく影響を与える重要な成分である。

一方、アルカリ金属やアルカリ土類金属は 1100℃以上では揮散する^[78-79]。このため、JIS で定められている固体燃料向けの灰化温度 815℃ (JIS-M8812) では、灰の溶融や、アルカリ金属含有濃度の過小評価といった懸念があった。このため、バイオマスの性状分析に先立ち、分析方法の検証を行った。

分析方法の検討に当たっては、スギ木部、スギ樹皮、広葉樹の 3 種を代表サンプルとして用いた。他に 20 種類の多様なバイオマス (木質バイオマス、草類、農業残渣等) を用いた。

以上の分析方法の結果に基づいて、2t/日試験プラントに用いたバイオマスの性状分析を行った。

2.3 バイオマス分析方法

(1) 灰化処理

バイオマスの灰化処理は電気炉を用い、空気を流しながら所定の温度へ昇温した。灰化温度は前述のとおり 600～900℃とした。代表バイオマス 3 種は以下の手順に従って灰化を行った。灰化処理は、セラミック平皿容器に灰分量に応じて 100～200g 程度の粉砕サンプルを広くのせて実施した。下記のとおり昇温速度が遅いため、サンプルを高く積まなければ均一な灰化が可能である。

600℃灰化時の温度プロファイルを Fig. 2-3(a)に示す。サンプルはまず 1 時

間かけて 200℃まで昇温し、2 時間保持して乾燥を行った。その後、サンプルの飛散を防ぐために更に 1 時間かけて 300℃まで昇温し、2 時間保持して熱分解を行い、その後 600℃まで 1 時間かけて昇温し、完全灰化を行うために、600℃で 17 時間保持した。

その他の温度条件での灰化処理時の温度プロファイルを Fig. 2-3(b)に示す。操作は JIS-M8812 に従って行い、最終温度のみを変更した。500℃まで 2 時間で昇温し、その後 2 時間保持、更に 2 時間かけて 800℃あるいは 900℃に昇温し、2 時間保持した。JIS-M8812 では灰化温度は 815℃とし、灰化処理後の残渣（灰）量を灰分の存在割合として定義する。815℃では、灰中の無機成分は全て完全に酸化されており、灰中の無機成分の酸化物の合計が灰割合として算出される。

代表バイオマス以外の 20 種類のバイオマスは、Fig. 2-3(a)に従って 600℃で灰化した。

(2) 灰分析

前述の灰化処理で得られた灰は JIS-M8815 に従い、酸溶解後、各々の無機成分のイオン濃度を分析して、サンプル中の濃度を算出した。

JIS-8815 では、灰中に含まれる全ての無機物は SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 TiO_2 、 MgO 、 SO_3 、 P_2O_5 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO のように全て酸化したものとして割合を算出する。たとえば、K については K_2O では不安定であり、 K^+ 、 KOH 、 K_2CO_3 、 K_2SO_4 等、様々な形態でバイオマス中に存在していると考えられるものの、灰組成としては K_2O として灰分量を算出する。低温での灰化時には、元来バイオマス中に存在している形態である炭酸塩や硫酸塩、リン酸塩等といった化合物のまま残存している可能性があり、JIS-M8812 で定義された灰分にくらべれば、化合物全体の重量が過小評価される。

すなわち、炭酸塩として存在していた場合、低温灰化時に得られた灰の総重量 (JIS-M8812) から、酸処理後、溶液化酸化して得られた灰中の無機物を酸化物として取り扱った場合の重量 (JIS-M8815) を差し引いたものとなるため、灰の総重量では含まれていた炭酸塩部分が不明分となる。この不明分とアルカ

リ金属、アルカリ土類金属の関係について整理した。

また、灰化した灰を用いて、酸化雰囲気、還元雰囲気での灰融点を、各々DIN-51730法、ASTM-1857法で分析した。また、X線回折はRigaku、RINT-2500を用いて実施した。

バイオマスの発熱量はJIS-M8814に従って分析した。

2.4 ガス化モデル

試験プラント結果から、商用機のガス組成予測やマスヒートバランス検討を行うため、ガス化モデルを構築した。ガス化モデルの概念をFig. 2-4に示す。

まず、部分酸化燃焼、熱分解を模擬し、ガス化温度を算出するために、バイオマス、酸素、窒素（各部シール用）を混合し、Gibbs自由エネルギーが最小となる条件で平衡計算を行った。

次に、この際に平衡計算では発生しないCH₄濃度を算出するために、平衡計算後、メタン転換率(η_c)を定義し、メタネーション反応の逆反応を用いてCH₄をモデル上で発生させた。

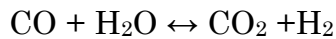


2章冒頭で述べたとおり、メタンは平衡計算上では存在しないものの、実際には5%程度生成ガス中に存在する。そこで、バイオマス燃料中Cがメタンに転換する割合をメタン転換率(η_c)として定義してシフト反応進行率とともにメタネーション反応を仮定して逆解析を行った。

$$\eta_c = \frac{F_{\text{CH}_4}}{F_C}$$

ここで、F_{CH₄}はCH₄に転換したC量(kg/h)で、F_cは供給バイオマス中C量(kg/h)である。なお、厳密にはメタネーション反応は起こっていないものと考えられるが、5%程度の濃度であれば、ヒートバランス上、誤差は小さいものと考えられる。

最後に、水蒸気を混合させ、シフト反応を計算した。



シフト反応は前述のとおり、ガス化温度 800~1,000°C程度では平衡に達するまで秒オーダーの反応時間を要し、燃焼反応や熱分解反応に比べ十分遅い。一方、予め水蒸気を混合して平衡計算を行うとシフト反応も平衡状態に達してしまう。

このため、熱分解、部分燃焼計算時には水蒸気を除外した。シフト反応の解析時には、平衡計算、メタネーション反応計算後のガス組成から、シフト反応進行率を定義して、シフト反応に対する反応計算を行い、最終的な生成ガスを算出した。シフト反応進行率 (η_s) は以下のように定義した。

$$\eta_s = (M_{\text{H}_2} - M_{\text{H}_2,0}) / (M_{\text{H}_2,\text{eq}} - M_{\text{H}_2,0})$$

ここで、 M_{H_2} は試験プラントにおける生成ガス中の H_2 モル流量(mol/h)、 $M_{\text{H}_2,0}$ は部分酸化ガス化後の H_2 モル流量(mol/h)、 $M_{\text{H}_2,\text{eq}}$ は前述のガス化モデル解析上のシフト反応が平衡に達した時の H_2 モル流量(mol/h)である。

以上のモデルを、汎用プロセスシミュレータソフト CHEMCAD^[80]上に構築し、2t/日試験プラント試験条件及び結果（ガス化炉上部平均温度、 O_2 量、 H_2O 量、生成ガス組成）について解析した。具体的には、シフト反応進行率 (η_s)、メタン転換率 (η_c) の値を、CHEMCAD 上で調整しながら生成ガス組成を算出し、実際の生成ガスと一致するところを、その試験条件における η_s 、 η_c とした。

2.5 バイオマス分析方法検討結果及びガス化試験結果

2.5.1 バイオマス分析方法検討結果

(1) 灰化温度の灰成分分析への影響

灰分分析においては、JIS-M8815 に従って、バイオマス中の全ての灰は全て完全に酸化されているものとして分析を行った。実際には、全て酸化物で存在しているわけではないものの、全てのサンプルの化合物形態を定量的に分析することはほぼ不可能である。

灰化温度の灰分分析値への影響を 3 種のバイオマス（スギ木部、スギ樹皮、広葉樹）の灰化灰（600～900℃で灰化）について実施した。灰成分（重量は酸化物として表記）の分析結果を Table 2-2 に示す。

ほぼ全ての形態の K は沸点が 900℃以下であるものの、K 化合物は 900℃の灰化後も少量ながら残存していることが示された。このことは、900～1,000℃でのガス化後も灰中に K が残存していることを示している。スギ樹皮、広葉樹の灰中 K の割合は灰化温度の増加とともに減少した。揮散により気相へ移行したものと考えられる。また、K 以外の他の灰中無機物成分の割合の増加は K 含有量の減少に伴うものである。

しかしながら、スギ樹皮の K 含有量は温度の上昇とともに増加した。スギ木部と広葉樹に比べて、スギ樹皮中の灰には Si、Al が高い割合で含まれており、灰化温度の上昇とともに減少する結果となっている。Si、Al は 600～900℃ではほとんど気相に移行しない。Si、Al は本来木質バイオマス中には含まれていない成分であり、外部の土砂由来のものと推定される。灰化温度が高いサンプルについては、付着していた土砂量が少なかったため Si、Al が低濃度となったものと考えられる。実際に Si と Al を除くと 900℃での K_2O は 13.7%、600℃での K_2O は 14.3%であり、低温のほうが K 含有量は大きく、他のバイオマスと同様の傾向であることが示された。同じロットではあるものの、局所的に土砂の付着が多いものと推定される (Table 2-2)。

XRD 分析結果 (Fig. 2-5(a))が示すように、様々な無機化合物が 600℃で灰

化した広葉樹に含まれていた。ほぼ全ての化合物は水溶性塩であり、肥料由来でバイオマスに吸収されたものと考えられる。これらの無機化合物は 800°C 以上では、より安定的な CaO、CaSO₄、Apatite になったことが示された (Fig. 2-5(b))。800°C 以上で残存している K は Ca の代わりに Apatite の中に含まれているものと推定される。600°C の灰化温度では、灰中に実際に含まれている形態の化合物を検出することが可能であることが示唆された。

Fig. 2-6 に、スギ木部、スギ樹皮、広葉樹を含む 23 種類のバイオマスを 600°C で灰化し、灰中のアルカリ土類金属である CaO と、アルカリ金属である (K₂O+Na₂O) と、2.3 で述べた灰中に炭酸塩等が存在することによる分析残差について整理を行った結果を示す。600°C 灰化では元々存在している化合物形態のままアルカリ金属等が存在しているものと考えられ、分析残差、すなわち、灰分の重量と、無機物重量割合の総和の差は、おおよそ酸化物以外の炭酸塩、リン酸塩、硫酸塩の含有量に比例するものと予想される。

Fig. 2-6(a) が示すように、分析残差は CaO 含有量に比例することがわかった。このことから、バイオマス種類にかかわらず、バイオマス中の Ca は炭酸塩やリン酸塩、硫酸塩として存在していることが示唆された。また、Fig. 2-6(b) の黒丸 (●) が示すように、CaO>10% であれば、木質バイオマスの残渣は (Na₂O+K₂O) の量にほぼ比例した。このことから、CaO の含有量が多い (CaO>10%) 木質バイオマス中では、Na や K も炭酸塩やリン酸塩、あるいは硫酸塩として存在していることが示唆された。

一方、草類や農業残渣は Fig. 2-6(b) の白丸 (○) が示すように (Na₂O+K₂O) と分析残差は独立であった。草類や農業残渣は、バイオマス内に多くの Si を含んでいるが、木質バイオマス中には Si は含まれておらず、樹皮や根に付着した土砂がない限り、含有量は少ない。草類や農業残渣の場合、Si は K₂O、Na₂O とともに安定な酸化化合物 (e.g. K₂O·nSiO₂) を作ることが知られており^[81]、K、Na は酸化物としての存在割合が多かったものと考えられる。

(2) 灰化温度の灰融点への影響

Fig. 2-7 にスギ木部、スギ樹皮、広葉樹各々の灰の、酸化雰囲気では DIN 法、還元雰囲気では ASTM 法にて分析した灰融点を示す。灰の溶融挙動に応じ、DIN 法では、deformation temperature (EP : 軟化点)、hemisphere temperature (SP : 溶融点)、flow temperature (FP : 流動点) が各々定義され、ASTM 法では initial deformation temperature (IDT : 軟化点)、softening temperature (ST : 球軟化点)、hemisphere temperature (HT : 溶融点)、flow temperature (FT : 流動点) が定義される。

EP と IDT はほぼ同義であり、サンプル上部のエッジ部分が丸くなる温度を示す。SP と HT がほぼ同義であり、サンプルが丸くなる温度を示す。FP と FT はほぼ同義であり、サンプルが全体的に溶融して流れる温度を示す。各々の温度差は、手法の差ではなく、主に昇温中の酸化雰囲気と還元雰囲気の差により化合物形態が異なり、融点に差が出るためである。特に DIN 法と ASTM 法で測定初期のサンプルの形状は異なるものの、その差は無視できる。

3 章で後述するが、FT-IR 等によりバイオマス中の Ca やアルカリ金属は、主に炭酸化合物として存在することが示されており、分析残差が 30%程度と高く、その大半は炭酸塩を占めると考えられるスギ木部と広葉樹の 600°C 条件で、バイオマス中酸化雰囲気と還元雰囲気の灰融点の差が特に顕著となった。

アルカリ金属、アルカリ土類金属の炭酸塩は、酸化雰囲気では低い温度で酸化分解するものの、還元雰囲気においては 800~900°C まで分解されない。この炭酸塩は低い融点を持ち、高融点の灰分析の際の灰融点を下げる用途にも用いられる。このため、スギ木部の 600°C 灰化灰や広葉樹の 600°C 灰化灰は各々 815°C、780°C という低い温度で溶融を開始し、一方で酸化雰囲気では灰融点は高くなったものと考えられる。その後、温度上昇とともに炭酸塩は分解、K は気化し、灰融点が上昇して、還元雰囲気での HT や FT は 1400°C を超え、酸化雰囲気と同等となったものと考えられる。

他のバイオマス種では、ほぼ全ての 800°C 灰化灰の灰融点は 600°C 灰化灰より 50°C 程度低いことが示された。これは K の含有量が、800°C では K の揮発が起こり、800°C 灰化灰のほうが低くなるためと考えられる。この結果から

Table 2-2 に示すように、バイオマスは一般に多量の K を含有することから、600℃での灰化のほうが正確な分析のためには望ましいものとする。

なお、本検討に用いたスギ木部、樹皮、広葉樹ともに、試験プラントにて、Fig. 2-8 に示す灰融点よりも高い温度(900~1,000℃)でガス化(還元雰囲気)を行ったが、灰溶融は見られなかった。本ガス化形式は、水蒸気と酸素を用いた部分酸化ガス化形式であり、バイオマス周辺はまず酸化雰囲気となり、燃焼により昇温速度も大きいことから、分解温度が低い炭酸塩の熱分解が進んだものとする。ガス化方式の中には、外部加熱を行い、水蒸気のみをガス化剤として用いる形式もある。この場合、昇温速度も遅く、還元雰囲気となるため、炭酸塩による低温での灰溶融が起こる可能性が考えられる。

(3) 検討結果に基づく 2t/日供試バイオマス分析結果

試験プラントに使用したバイオマスの、粉碎後の外観を Fig. 2-9 に、分析結果を Table 2-3 に示す。灰化温度は前述の 600℃とした。バイオマスの C : H : O の質量比は種類によらず、およそ 50:6:43 と変わらず発熱量もほぼ同等であった。その中では、スギ樹皮の発熱量が 6 種のバイオマスの中で 4,966kcal/kg と、他のバイオマスと違いは小さいものの、最も高かった。この発熱量の違いは化学構造の違いによるものである。一般にスギ樹皮は熱的に安定したフェニルプロパンイソマーからなるリグニンが主な構造であり、リグニンはセルロースよりも発熱量が高い^[82]。

灰分は流木が 11.4%と最も多かった。流木はダムに集積されたサンプルであり、水中にいる間に土砂が付着したためと考えられる。実際にバイオマス表面には細かい土砂が観察された。灰分が多い分、発熱量が低くなっている。一般に木質バイオマスの木部の灰分の重量割合は 0.3%であり、スギ樹皮では 1.0%程度である。

廃木材には、土砂に加え、壁紙やプラスチック、釘等、様々な異物が混合されていた。非金属はバイオマスとともにガス化可能であるが、金属は粉碎機器の寿命を著しく低下させるため、金属検知器を用いて予め除去した。Table 2-3 中のバイオマス粒子サイズは短径を示し、1mm を目処に粉碎を行った。粉

砕バイオマスの形状は、細長い円柱状であり、L/D（長さ／直径比）はバイオマス種類によらず 2～5 程度であった。かさ密度は流木、廃木材が高く、土砂や異物によるものと考えられる。

2.5.2 2t/日試験プラントでのガス化試験結果

(1) 生成ガス組成

Fig. 2-10 にスギ木部ガス化時のガス組成を示す。 O_2/C は供給バイオマス中の炭素量 (mol/h) に対するガス化剤酸素量 (mol/h) であり、 H_2O/C は供給バイオマス中の炭素量 (mol/h) に対するガス化剤水蒸気量 (mol/h) である。試験条件範囲は $O_2/C=0.36\sim 0.52$ 、 $H_2O/C=2.0\sim 3.1$ である。

ガス化炉上部温度の上昇とともに H_2 、 CO_2 濃度が増加、 CO 濃度が減少し、シフト反応が進行していることが示された。本来、シフト反応 ($CO+H_2O\rightleftharpoons H_2+CO_2$) は発熱反応であり、平衡条件では高温ほど H_2 濃度が低下する。また、高温条件は O_2/C が高いか H_2O/C が低い条件で、何れも H_2 濃度が低下する操作であるにも関わらず、 H_2 濃度は増加していた。このことから、シフト反応は、ガス化時に平衡には達しておらず、高温になるほどシフト反応進行率 (η_s) が増加し、 H_2 量が増加したものと考えられる。また、 CH_4 についても平衡計算では生成しないものの、実際には 5%程度 CH_4 が存在していることが示された。ガス化炉上部平均温度の増加とともに若干低減傾向であるが、 CH_4 は比較的安定な形態であり、分解が進まないものと考えられる。

また、ガス化炉は 4 箇所からガス化剤量の投入バランスを変更しながら運用を行っている。しかし、 O_2/C や H_2O/C を変化した全試験条件にて、ガス化炉上部温度でガス組成がほぼ整理できた。このことは、ガス化炉設計 (ガス化剤投入位置の工夫等) によってガス組成は容易に調整できないことを示しているが、逆に考えると、ガス化剤投入位置やガス化炉形式によらず、ガス化特性が同一モデルで整理できることを示唆している。

(2) 微量成分

Table 2-4 にガス化炉出口での微量成分の計測結果を示す。NH₃濃度は 100～1,000ppm で、バイオマス種によって異なった。バイオマス原料中の N の転換率は 12～37%であった。一方、当量比でのバーナ燃焼における NO_x への転換率は 40～60%とされている^[83]。よって、ガス化時の原料中の N の NH₃ 転換率は、燃焼時の NO_x 転換率に比べて小さいことが示された。有害性が高い HCN 濃度は 1.1ppm 以下と非常に転換率が低い (<0.05%) 結果となった。

H₂S 濃度は 30～110ppm と、バイオマス原料中の S の転換率は 40～70%であり、COS は高々 2ppm であった。一般に、石炭燃焼やガス化時には、燃料中のほぼ全ての S が H₂S か SO_x に転換し、COS 濃度は H₂S 濃度の 1/30～1/10 となるが、本運転条件では COS への転換率はさらに低い結果となった。

2.6 ガス化モデルによる解析結果

2.6.1 シフト反応率

2.4 で述べたガス化モデルのシフト反応進行率について、試験結果から逆解析を行った結果を Fig. 2-11 に示す。

シフト反応進行率 η_s は滞留時間：3～6 秒の条件で、900℃では 0.4～0.6 であり、950～1,000℃条件では 0.6～1.0 に増加した。試験プラントは、ヒータ等による熱補完が不要な最低限のサイズのプラントであるため、炉外への熱放散（ヒートロス）が大きく、ガス化炉上部温度は 800～950℃にとどまった。

一方、大型の商用機（数十～数百 t/日規模）では、ヒートロスが低減し、ガス化炉上部温度が上昇するため、ガス化温度は 950～1,000℃とすることが可能である。この条件を模擬するため、Hot condition 条件での生成ガスデータを取得した。本試験プラントは、プラント立ち上げ時に軽油燃焼によりガス化炉内の耐火材を加熱し、その後バイオマスを投入、部分燃焼ガス化させる。この際に、耐火材温度がガス化時より高くなることから、疑似的にヒートロスが低い状況となり、ガス化炉上部温度が 950～1050℃となる。このときの状況を

Hot condition とし、生成ガス組成の逆解析を行った。

結果として、1,000°Cを超えるとシフト反応率が 0.9 程度となり、ほぼ平衡状態に達することが示された。Fig. 2-10 ではガス化炉上部平均温度が 950°C でもメタノール合成に必要な H_2/CO モル比が 1.5 程度にとどまっているが、ガス化炉上部温度の上昇により、 H_2/CO モル比も 2 となることが予測される。

2.6.2 メタン転換率

次にメタン転換率 (η_c) について逆解析を行った結果を Fig. 2-12 に示す。 η_c はガス化炉上部温度の上昇とともに低下することが示された。しかしながら、ガス化温度 1,000°C でも 5~9%程度のバイオマス中 C が CH_4 に転換しており、 CH_4 を完全に分解するためには、1,100°C を大幅に超える温度が必要であることが示された。 CH_4 は安定な化合物であり、一度生成すると、 O_2 が存在せず、900~1000°C 程度のガス化温度では、完全には分解されないことがわかっている^[84]。

なお、2t/日試験プラント試験後、240kg/日試験設備で追加検討を行っており、1000°C 以下の条件に比べて、1070°C 程度までガス化炉温度を増加することで CH_4 が 3/4 程度に低減できることがわかっている。

2.7 冷ガス効率と未燃分

Fig. 2-13 に O_2/C と冷ガス効率の関係を示す。冷ガス効率は投入バイオマス熱量に対して、ガス化プロセスにより、生成ガスに転換した熱量の割合を示す。 $H_2O/C=2\sim3$ の条件を選定した。バイオマス種に関わらず、 O_2/C の増加とともに冷ガス効率は減少し、冷ガス効率は $O_2/C=0.38\sim0.42$ の条件で 60~67% と算出された。

同一バイオマスであれば、 O_2/C により冷ガス効率が決まるが、明確な相関が見られていない。ガス化剤の配分の違いにより炉内の流動条件が異なるため、ばいじん濃度が変化した影響と考えられる。

バイオマス種が異なると冷ガス効率が異なった。このことについては、ばい

じん濃度との関係を用いて説明する。炉内の平均上向き速度とばいじん濃度の関係を Fig. 2-14 に示す。ばいじんはバイオマスがチャーとなって飛散したものである。ここで、炉内の平均上向き速度は生成ガス量、炉上部平均温度、炉上部平均断面積から算出した。ばいじん濃度は 5~40g/Nm³ であり、バイオマス種によって異なった。また、流速増加とともにばいじん濃度は増加した。これは、炉内の滞留時間が短くなるとともに、反応が完了する前の大きい粒子が上昇流によって系外に排出されるためである。このチャーの保有する熱量はバイオマス投入熱量に対して約 4~6%であった。

広葉樹については、ばいじん濃度が最も低かった。Table 2-3 に示すとおり、広葉樹は繊維が密であることから粉砕動力が高く、粉砕粒子径が大きかったため、落下する粒子が多かったことがひとつの要因として考えられる。しかしながら、灰分割合や冷ガス効率が他のバイオマス種と同等であるのに対し、ばいじん濃度が他のバイオマスに対して 1/7~1/5 となるのは、落下バイオマスの量だけでは説明できない。また、他のバイオマスについては、落下粒子はほぼ見られなかった。このため、異物の混合が比較的少ないスギ木部、樹皮、広葉樹については、このばいじん濃度が低いほど、反応性が高いと言える。

よって、ばいじん濃度が低い順で、反応性としては、広葉樹>スギ木部>スギ樹皮の順となり、冷ガス効率も高くなる。

他のバイオマスについてはばいじん濃度が高かった。流木は灰分が高く、伐採木、建築廃材については灰分が大きく変動する可能性があり、実際には灰分が多かった可能性がある。このバイオマス種類による反応性の違いは次章にて考察する。

2.8 まとめ

バイオマスの供給からメタノール合成までを一貫して行う熱的に自立した噴流床型のバイオマスガス化炉をもつ 2t/日試験プラントを運転し、バイオマスのガス化特性を把握した。

また、平衡計算をベースとし、平衡計算では発生しないメタン発生をメタネーション反応とメタン転換率で定義し、その後、シフト反応の平衡状態に対す

る進行度を定義するガス化モデルを構築し、メタノール合成に適した生成ガス ($H_2/CO=2$) を得るためには $950\sim 1,000^\circ C$ 程度のガス化炉温度が適していることが示された。本結果は実プラントへの展開が可能である。

また、ガス化炉に供給するバイオマスの分析方法についても検討を行い、アルカリ金属等を多く含むバイオマスの灰化温度は $600^\circ C$ が適しているものの、炭酸塩、硫酸塩等の存在により分析に誤差が生じる可能性があることが示された。バイオマス分析については $600^\circ C$ で分析することを提言する。

Table 2-1 Comparison of gasification type^[10]

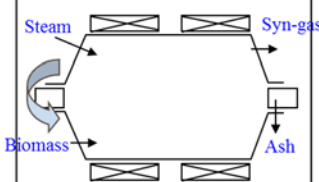
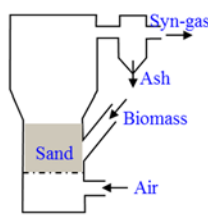
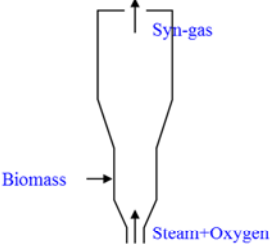
	Rotary Kiln	Fluidized bed gasifier	Entrained flow gasifier
Type of Gasifier			
Biomass	Grass should be pelletized	All wood and grass	All wood and grass
Particle size	Pulverization is not needed (~50mm)	Pulverization is not needed (~50mm)	1~5mm
Operation temp.	~1000°C (Limited by material of furnace wall)	~850°C (Limited by agglomeration of sand)	800~1,200°C Easy to control gas component
Tar concentration	Very high	High	Low
Purpose	Producing carbonate	☉ : Electric power	☉ : Liquid fuel synthesis

Table 2-2 Analyzed ash melting temperature and compositions for test samples (dry basis). Analysis residual was calculated by subtracting the sum of the analyzed values of ash compositions from total ash weight.

	Ashing Temp. (°C)	SiO ₂ (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	Fe ₂ O ₃ (wt%)	CaO (wt%)	TiO ₂ (wt%)	MgO (wt%)	SO ₃ (wt%)	P ₂ O ₅ (wt%)	Na ₂ O (wt%)	K ₂ O (wt%)	MnO (wt%)	Analysis residual (wt%)
JC	600	4.0	0.9	2.9	36.0	0.3	5.5	3.5	3.2	1.8	13.4	0.2	28.4
JC	800	10.3	3.3	3.6	46.4	0.3	7.0	4.7	4.1	1.7	6.8	0.2	11.6
JB	600	31.7	8.0	3.5	25.2	0.4	3.6	3.2	2.4	2.0	7.0	1.6	11.4
JB	800	24.2	7.6	3.9	33.0	0.4	4.4	5.6	3.6	2.9	8.6	0.4	5.4
MH	600	1.2	0.8	0.4	36.1	0.1	5.7	5.0	2.1	0.6	17.7	1.6	28.7
MH	800	2.2	1.1	0.5	46.8	0.1	7.9	6.8	2.9	1.1	9.0	2.2	19.4
MH	900	2.9	1.2	0.6	51.2	0.1	8.8	9.7	3.2	1.3	8.2	2.5	10.3

Table 2-3 Analysis table for biomass

	C* (wt%)	H* (wt%)	Total-S* (wt%)	O* (wt%)	N* (wt%)	Ash* (wt%)	HHV* (kcal/kg)	Moisture** (wt%)	Average particle size (minor axis) (mm)	Bulk density (kg/m ³)
Japanese Cedar	50.8	6.0	0.02	42.8	0.09	0.31	4942	13.7	1.1	173
A mixture of hardwood	48.2	5.8	0.03	45.1	0.14	0.74	4684	13.7	1.6	187
Japanese Cedar bark	50.7	5.7	0.03	41.4	0.26	1.87	4966	15.9	0.7	149
Thinned wood	50.2	5.9	0.03	43.0	0.14	0.59	4869	11.1	0.9	152
Driftwood	45.3	5.4	0.04	37.7	0.18	11.4	4381	10.7	0.9	216
Scrap wood	49.7	5.9	0.08	42.5	0.60	1.08	4818	11.8	0.9	214

*Dry basis

** After drying and grinding

Table 2-4 Trace components in product gas (dry gas basis)

	NH ₃ (ppm)	HCN(ppm)	H ₂ S(ppm)	COS(ppm)
Japanese Cedar	112 (11.7%)	0.2 (0.02%)	30 (57.4%)	<1 (-)
A mixture of hardwood	597 (36.4%)	0.3 (0.02%)	63 (41.0%)	<1 (-)
Japanese Cedar bark	- -	- -	102 (71.7%)	1.6 (1.1%)
Thinned wood	228 (16.0%)	0.2 (0.02%)	51 (37.9%)	<1 (-)
Driftwood	599 (25.3%)	1.1 (0.05%)	105 (45.4%)	1.8 (0.78%)
Scrap wood	926 (12.4%)	0.9 (0.01%)	- -	- -

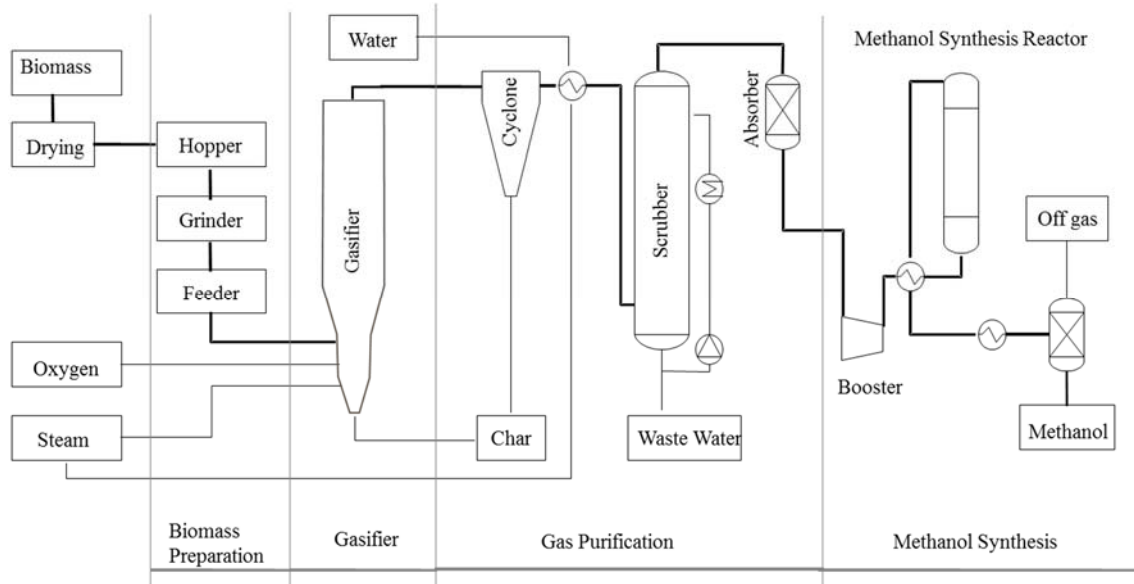


Fig. 2-1 Schematic diagram of the 2 ton/day-scale test plant



Fig. 2-2 Overview of the whole test plant

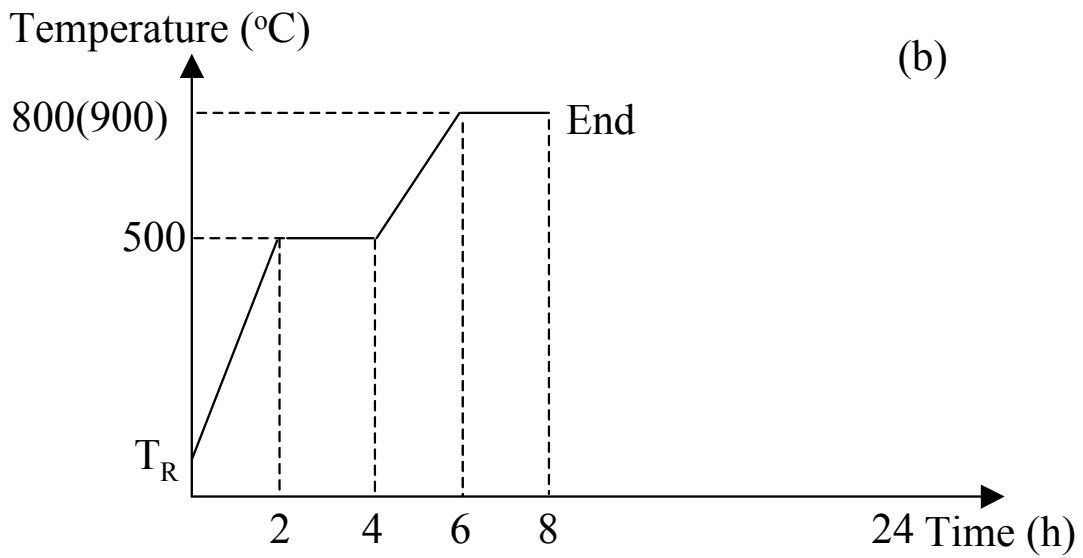
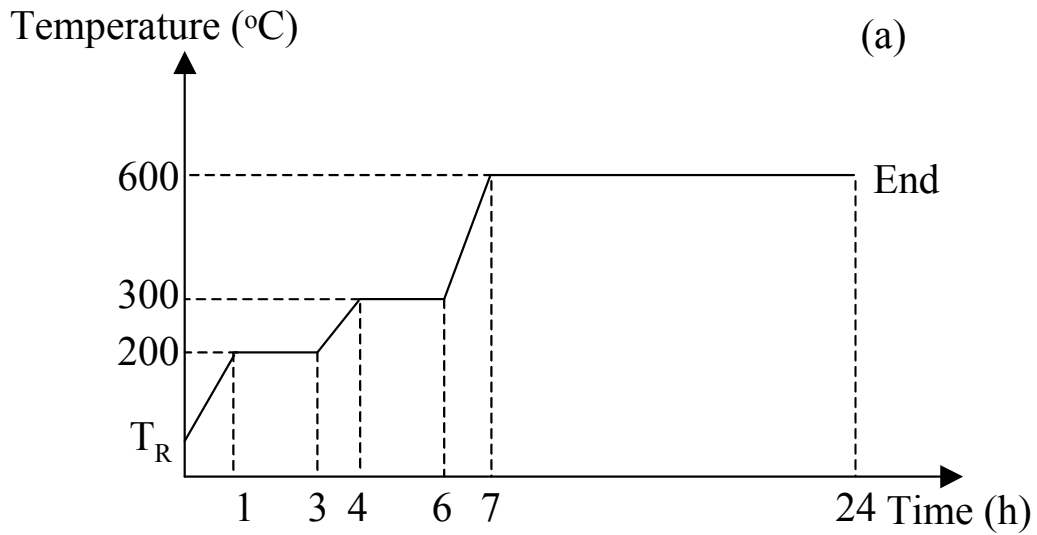


Fig. 2-3 Temperature profile on biomass ashing for chemical analysis. (a) 600°C ashing, (b) 800 and 900°C ashing according to JIS8815 except for the final temperature.

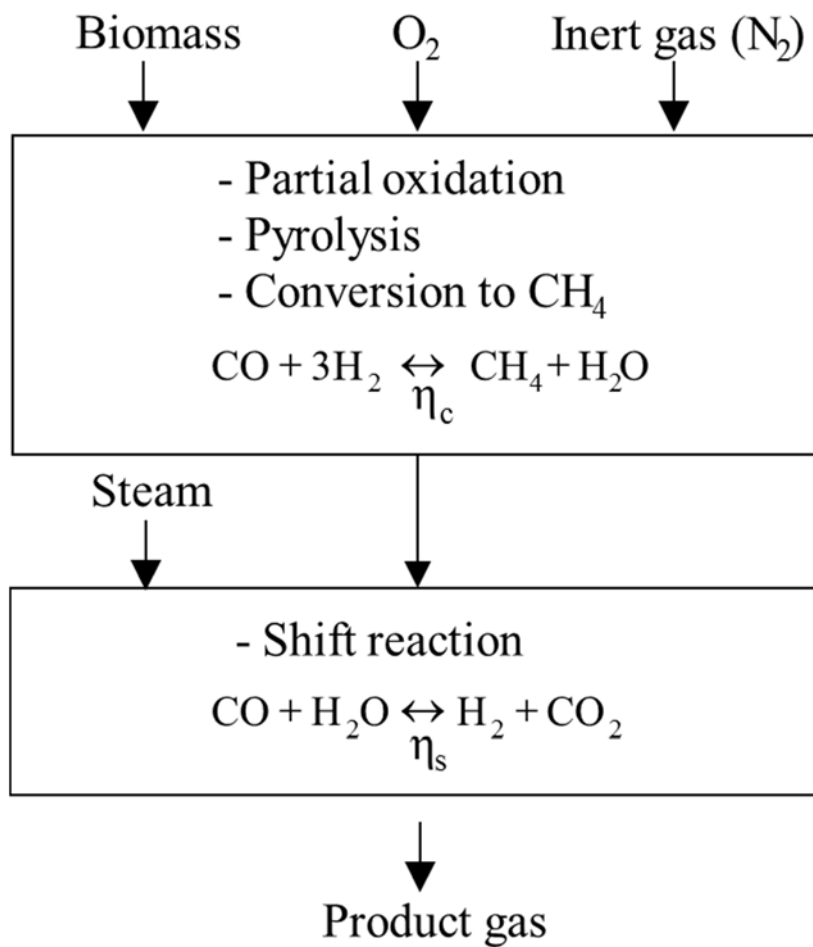


Fig. 2-4 Concept of the gasification model

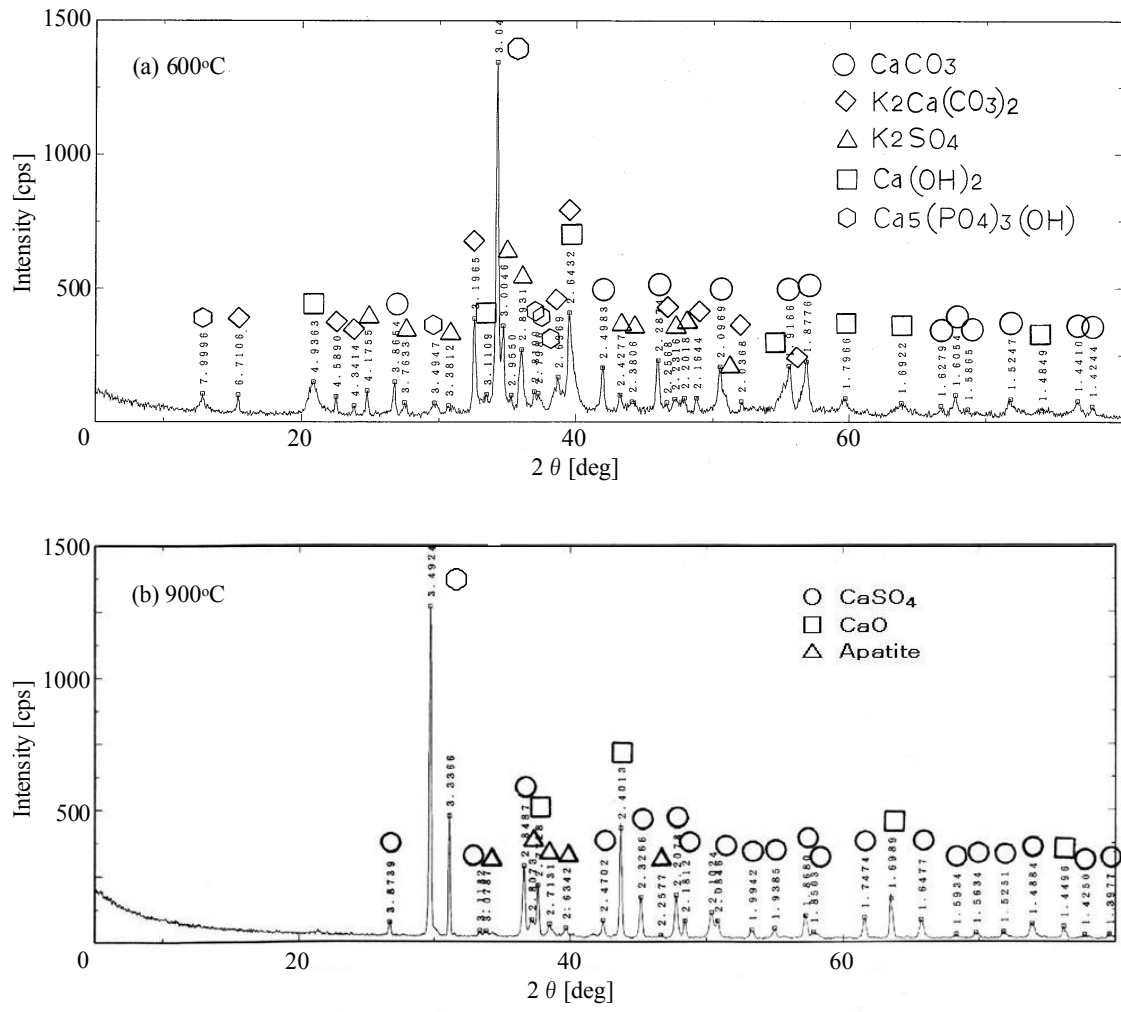


Fig. 2-5 XRD image of MH ash made at 600°C and 900°C

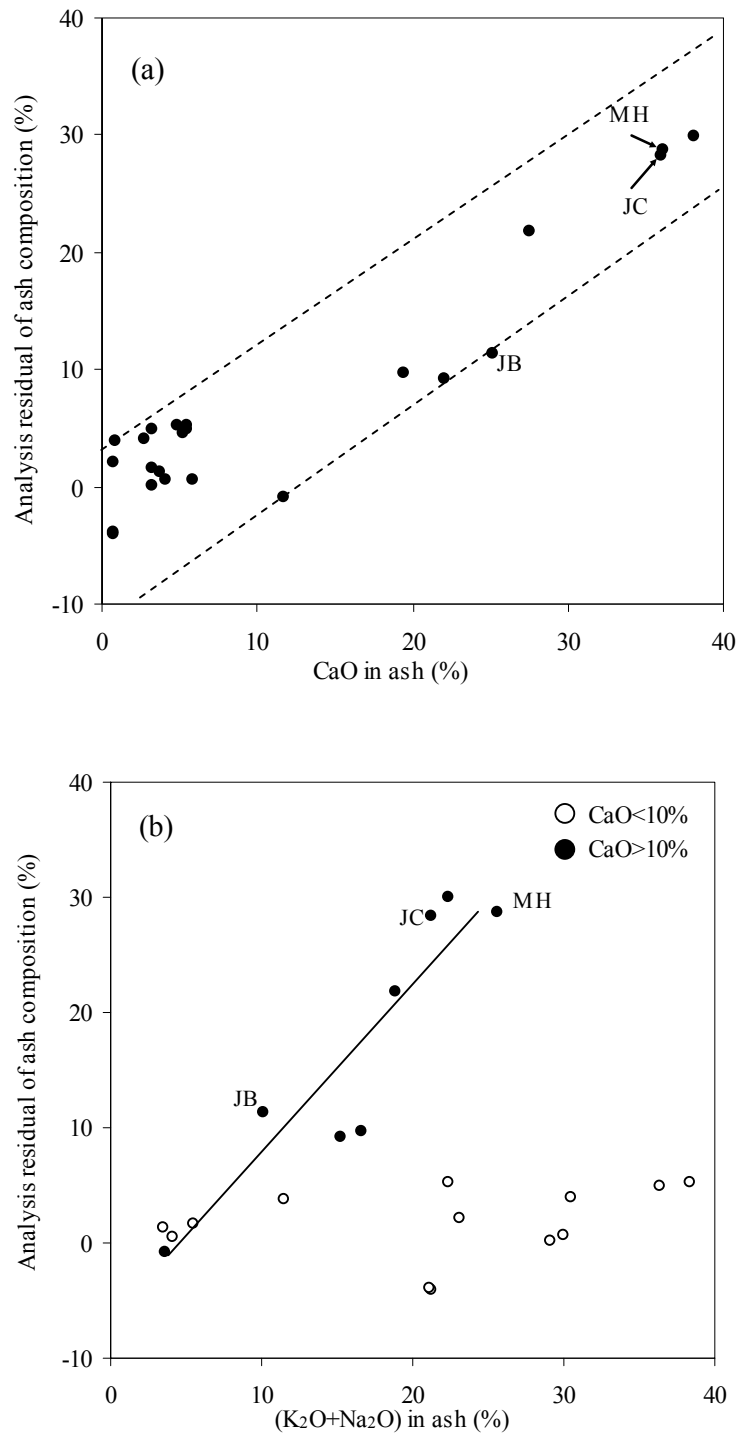


Fig. 2-6 Relationship between ash compositions and the analysis residual (subtracting the sum of the analyzed values of ash compositions from total ash weight) on twenty-three kinds of biomass ash made at 600°C, including JC, JB and MH (above: CaO, below: Na₂O+K₂O).

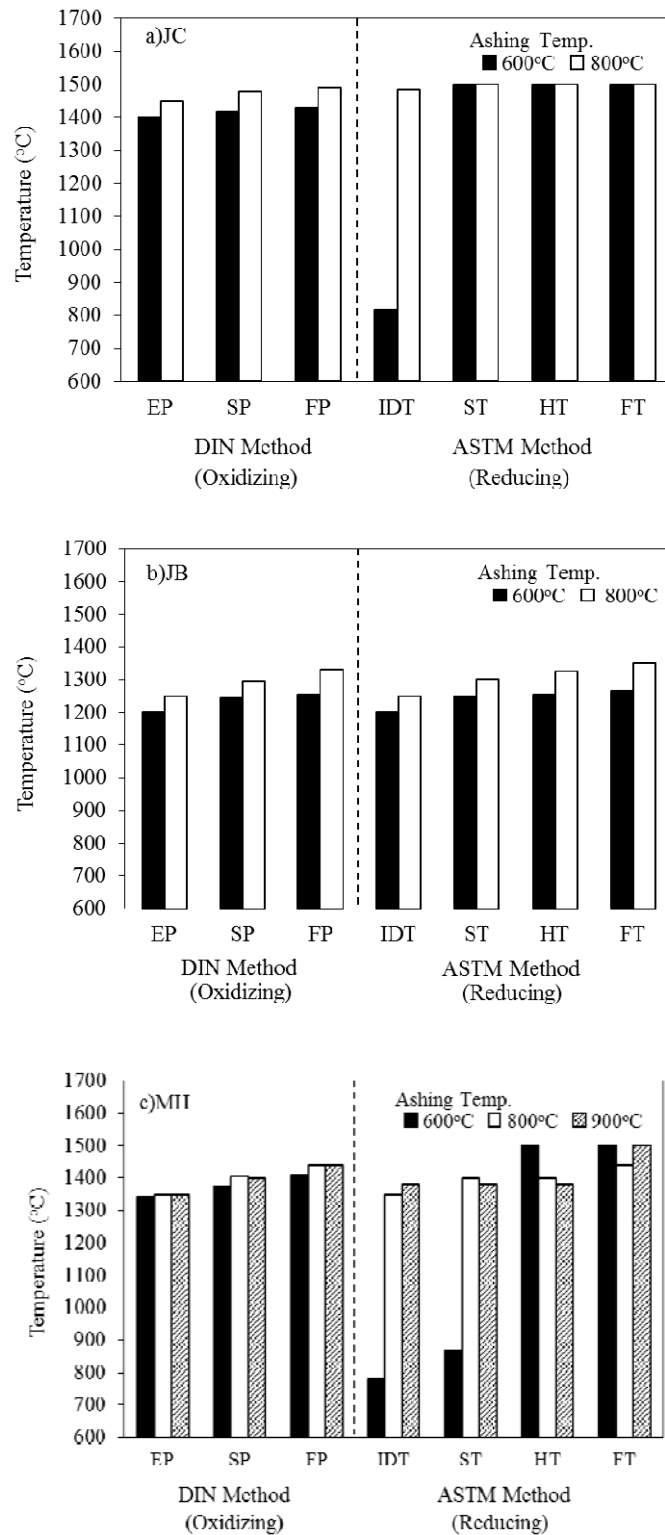


Fig. 2-7 Relationship between ashing temperature and ash melting points (DIN method in oxidizing atmosphere and ASTM method in reducing atmosphere).

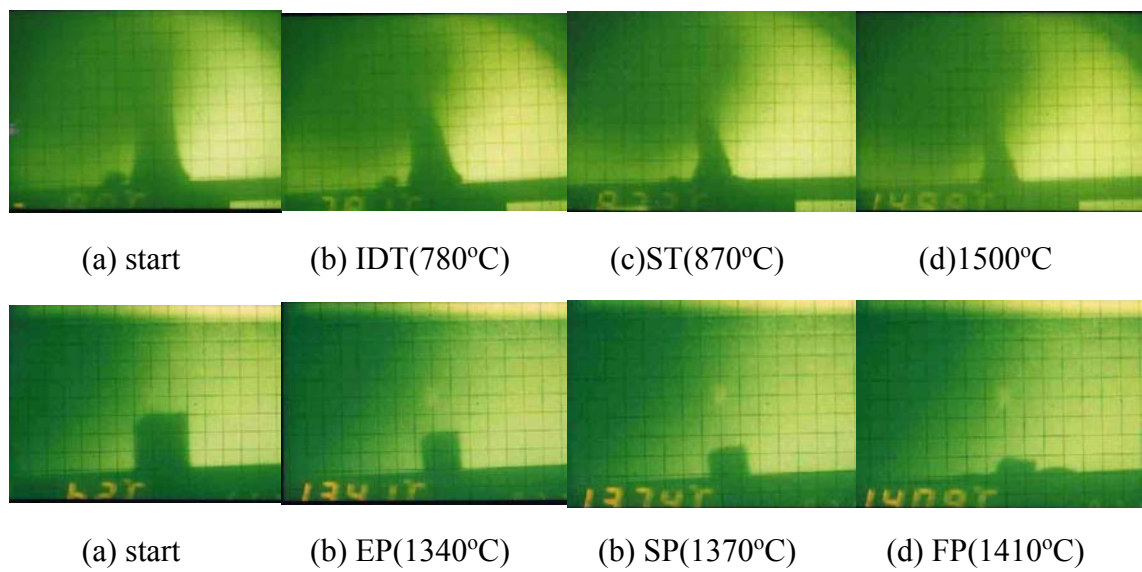


Fig. 2-8 Pictures of measuring ash melting temperature of MH ash made at 600°C (above: Reducing atmosphere, below: Oxidizing atmosphere).



Japanese Cedar



Thinned wood



A mixture of hardwood



Driftwood



Japanese Cedar bark



Scrap wood

Fig. 2-9 Appearance of biomass (before grinding)

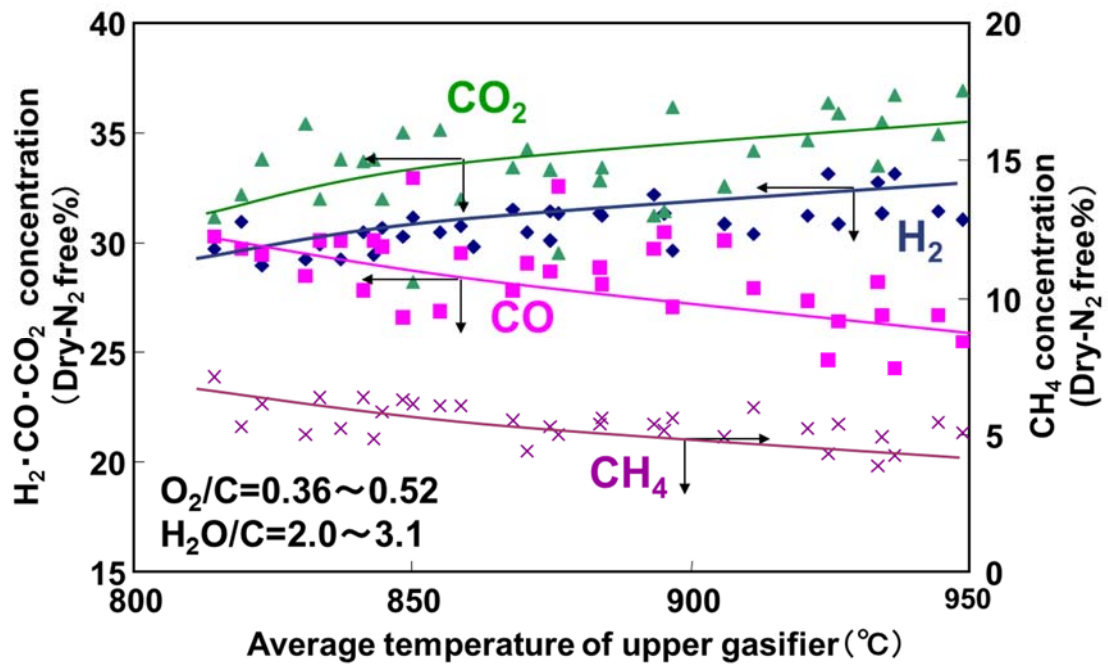


Fig. 2-10 Relationship between gasification temperature and contents of product gas

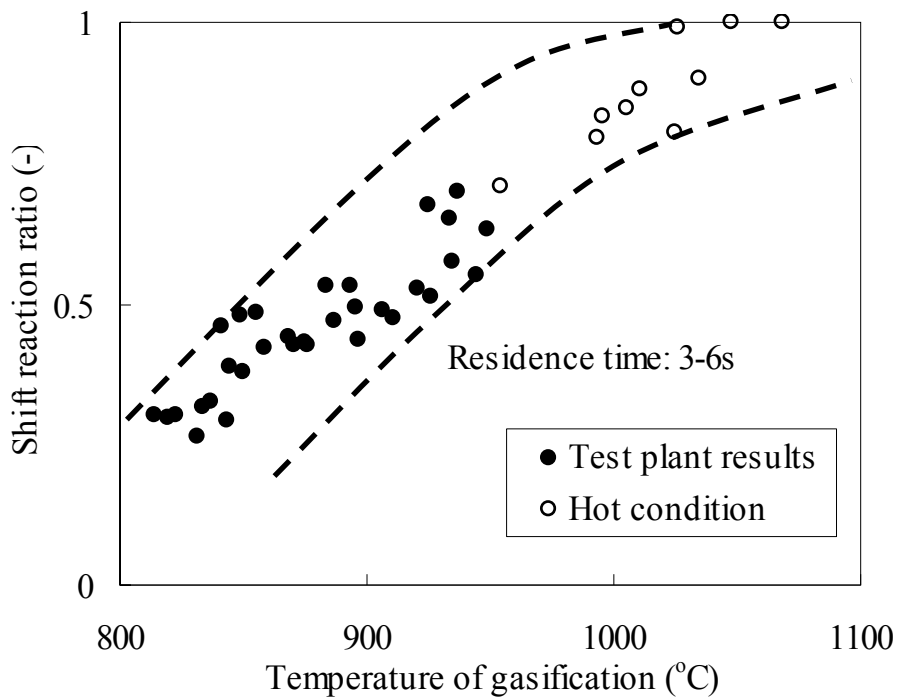


Fig. 2-11 Shift reaction ratio in gasification

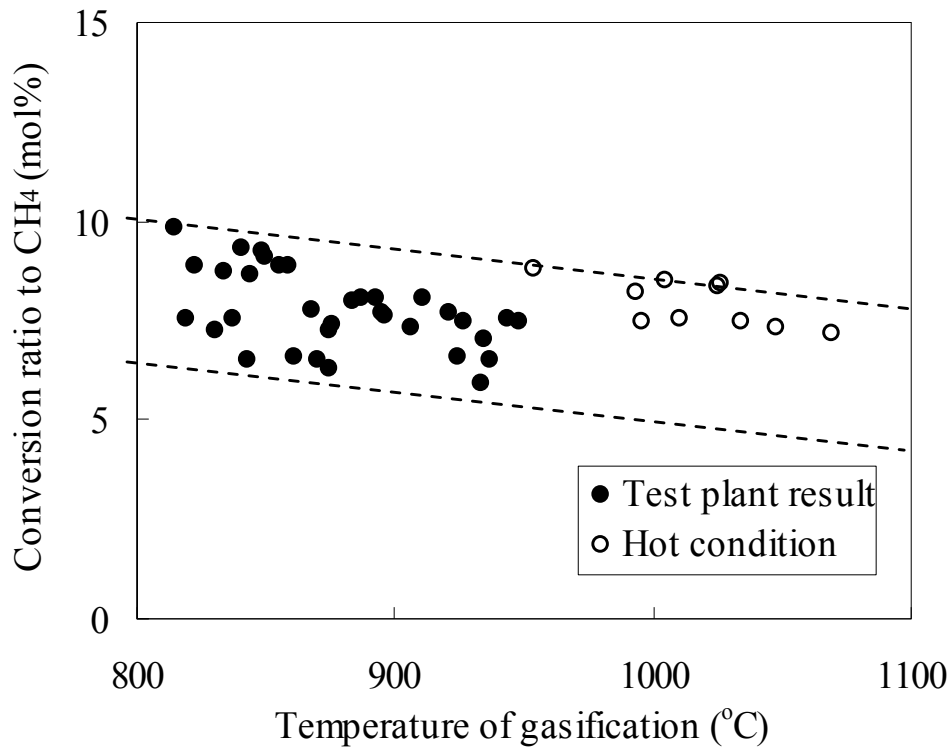


Fig. 2-12 Conversion ratio to methane

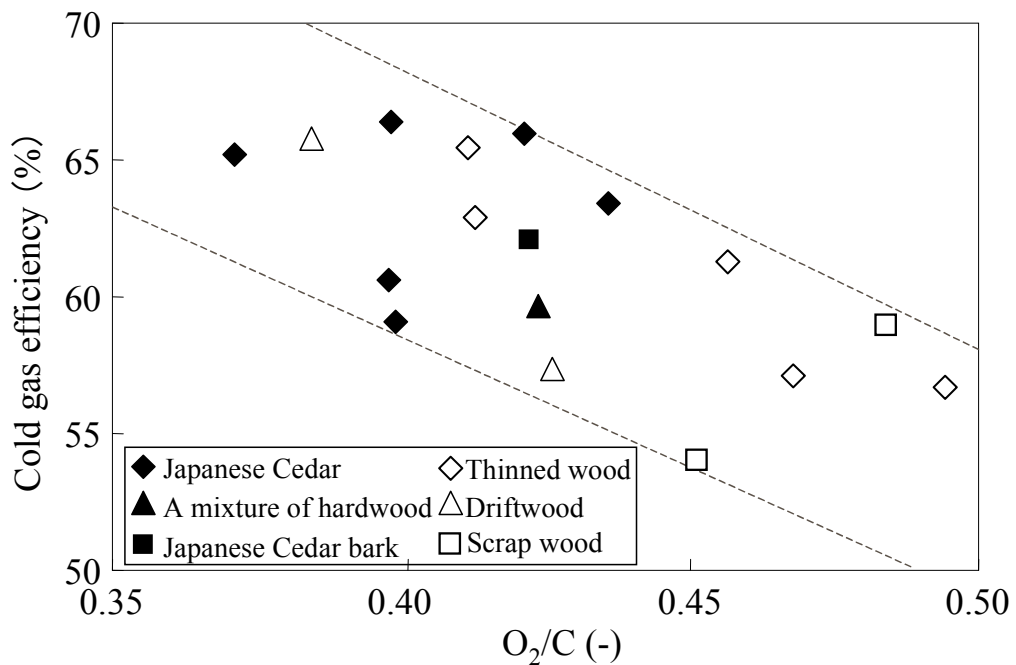


Fig. 2-13 Relationship between O₂/C and cold gas efficiency

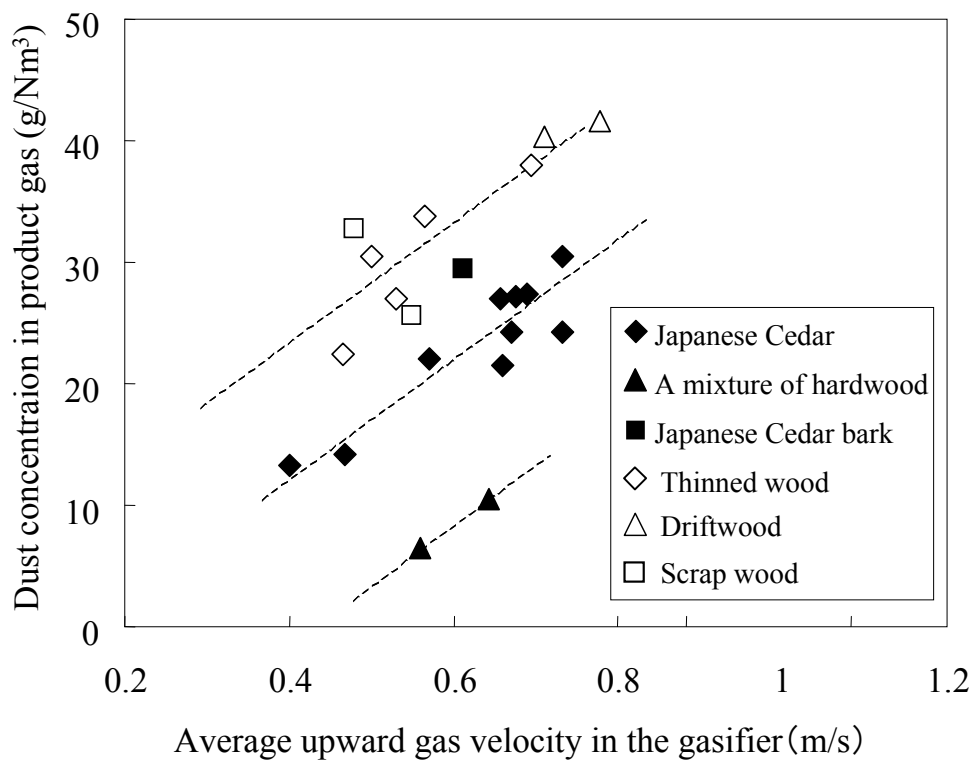


Fig. 2-14 Relationship between average upward gas velocity in gasifier and dust concentration in product gas

3. バイオマスチャーガス化モデル構築及びリサイクルによる効率向上

2t/日試験プラント運転の結果、ガス化炉へ投入したバイオマスについて、熱量をもったチャーが排出されることがわかった。この現象は、流動床ガス化においても共通の事項であり、チャーリサイクルにより未燃分を低減することがプラント効率向上に重要である。このリサイクル系の設計のために、チャーのガス化速度の把握が必要である。

石炭やバイオマスのチャーのガス化速度についても、数多くの研究がなされてきた。チャーのガス化速度は様々な要因の影響を受ける。例えば、チャーのガス化速度は、熱分解速度の影響を受けやすく、 H_2O ガス化、 CO_2 ガス化ともに、急速熱分解を行ったチャーのほうが、低速で熱分解したチャーに比べて3倍ガス化速度が大きいという報告がある^[85]。また、 $1,200^\circ\text{C}$ 以上で熱分解したチャーは Thermal deactivation（あるいは Thermal annealing）と呼ばれる、高温時に炭素構造がグラファイトに近い構造に変化することに伴う反応性低下が起こったという報告もある^[86-87]。

これらの研究は、主に N_2 等の不活性ガス雰囲気中で熱分解したチャーを用いて主に行われており^[88-91]、部分燃焼を伴う O_2 と H_2O 雰囲気下での反応速度を計測した報告は少ない。局所的な燃焼反応が起こる部分燃焼ガス化方式で急速に昇温するチャーは、以上で述べたような複雑な事象が起こっており、 N_2 等の不活性ガス雰囲気中で熱分解したチャーとは反応速度が異なっているものと考えられる。

そこで、本研究では、 O_2 及び H_2O 雰囲気での 2t/日プラントで実際に生成したチャーを用い、ガス化炉へリサイクルを行った場合を想定したガス化特性を明らかにすることとした。バイオマスは、木質バイオマスに加え、4章で検討する草系のエリアンサスのガス化特性把握のため、シバチャーについてもガス化特性を取得した。また、以上の結果をもとに実際にチャーリサイクル装置を考案し、試験を行い、240kg/日試験設備で検証試験を実施した。

本章では、バイオマスチャーをガス化炉へリサイクルすることにより、チャーをガス化させ、プラント効率向上を図るべく、基礎試験装置によりチャーの

反応速度を計測した結果、及び 240kg/日試験設備で検証した結果をまとめる。

3.1 試験方法

3.1.1 バイオマスサンプル

サンプルは、スギ木部、スギ樹皮、広葉樹に加え、シバ (*Zoysia japonica*・・・グラフ中では JL : Japanese lawngrass と定義) の 4 種のチャーを選定した。スギ木部、スギ樹皮、広葉樹については 2t/日試験プラントのサイクロンで回収されたチャーを、シバについては草類の代表として 240kg/日試験設備でガス化し、同様にサイクロンで回収されたチャーを選定した。シバのみガス化炉が異なるものの、ガス温度、滞留時間ともに 2t/日試験プラントと同様の条件でガス化を行っている。

試験サンプルの分析結果を Table 3-1 に示す。シバの灰分は 4 種のバイオマスの中で最も高く、Si が主成分であった。一方、木質バイオマスは Ca や K が多く含有されていた。スギ樹皮の元素組成 (C、H、O、灰分) はスギ木部や広葉樹と似ているものの、ベンゼン環を中心としたリグニン含有量が多いために発熱量が高いものと考えられる^[1]。一方、広葉樹は灰中の K₂O 濃度が最も高かった。K 化合物は 900~1,000°C で気相側に移行するものの、K はガス化を促進することが知られており^[92-94]、反応速度が高いことが予想される。

粒子径の違い、及び水分の影響を除くため、シバを除くサンプルは 50~100µm に分級し、50°C、10 時間で乾燥した。シバは粒子径が 50µm 以下であったため、分級せずに乾燥だけして試験に用いた。

Table 3-1 中に示す X_c は炭素転換率を示す。これは、バイオマス中に含まれる C のうち、反応して気相に移行した割合を示している。バイオマス中の O や H は容易に反応して気相へ移行することから、炭素転換率はチャーの反応率を示す指標となる。この炭素転換率から、スギと広葉樹では約 5% が未燃チャーとしてガス化炉から排出されることがわかる。

3.1.2 試験装置

Fig. 3-1 に流通管式ガス化反応装置 (Drop Tube Furnace : 以下、DTF と示す) の概略図を示す。予め混合したガス化剤 (CO_2+N_2 あるいは $\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2$) をチャーフィーダとガス予熱器に分けて供給し、反応器に供給した。チャーフィーダはロータリーフィーダを用い、1~10g/h でバイオマスチャーを反応器へ上部から供給した。反応器は円筒状の形状で内径 30mm×長さ 5m となっている。材質はセラミック製である。反応器内のガス温度は、2 段に分けて設置した電気ヒータにより 900~1,200°C に制御し、予め熱電対によりガス温度分布を計測したところ、設定条件で炉内のガス温度が等温となっていた。滞留時間はガス化炉投入口の位置とガス化剤量によって調整し、0.5~3 秒とした。ガス化炉内の圧力はガス化炉出口に設けた圧力バルブによって制御した。全圧は 0.4MPa とし、ガス化剤分圧は 0.025~0.3MPa の範囲で調整した。排ガスは、ガスクーラで水分を除いた後、ガス組成をガスクロマトグラフによって分析した。また、反応器の下部にはチャーフィルタを設置し、反応器から排出されたチャーをサンプリングした。

3.1.3 排出チャー分析方法

排出チャーの灰化は灰化温度 815°C (JIS-M8812) で行い、C 及び H の定量は JIS-M8819 に従って実施した。S 及び N の定量は JIS-M8813 に従って実施した。JIS-M8813 では、O は 100% から C、H、S、N、灰分 (酸化物仮定) を差し引くことで求める。この場合、求められた O には灰分中の酸素は含まれていない。また、本方法では、灰分が炭酸塩等の形態で存在する場合、O として算出される。

また、反応進行に伴うチャー物性変化を観察するため、バイオマスチャーの DTF ガス化試験前後における物理的特性 (表面積、粒子径分布、表面状態) を分析した。表面積は N_2 吸着法による BET 吸着 (Tristar 3000: SHIMADZU) で分析した。粒子径分布はレーザ回折式粒度分布測定装置 (SALD-3100 : SHIMADZU) を用い、バイオマスチャーの表面状態は走査型電子顕微鏡

(JEOL/JSM-5910：日本電子)により撮影した。

また、DTF 試験後の広葉樹チャーについて、チャー中の炭酸塩存在有無を確かめるため、酸処理を行った。酸処理時には、1g のチャーを 1N HCl 溶液 100cm³ 中に投入した。炭酸塩が含まれている場合、CO₂ が放出される。灰中の CO₂ を十分放出させるために 2 時間放置した。チャーとビーカを含む HCl 溶液の重量を予め計測しておき、ビーカで混合後、全重量を継続して計測し、泡の放出が完了後、最終的な重量を計測した。その後、酸処理チャーは蒸留水で数回洗浄し、120°C で 12 時間乾燥を行った。

また、酸処理前後のバイオマスチャー中の官能基を FT-IR (JASCO、FT/IR-4200)により比較した。

3.2 試験結果

バイオマスチャー反応進行に伴う形状変化をもとに反応速度変化を表現したモデルについて、様々なモデルが提案されている^[88,95-99]。まず、反応進行に伴う粒子物性の変化を観察した結果からモデルを選定し、パラメータ選定を行った。

3.2.1 モデル選定

Fig. 3-2 に、DTF における以下で示されるガス化反応率 X と、DTF 出口でサンプリングされたガス化後のバイオマスチャーの平均粒子径 (d_p) との関係を示す。

$$X = \frac{F_g}{F_c} \quad (1)$$

ここで、 F_g と F_c は DTF 出口排ガス中に含まれる CO や CO₂ 等の C 量 (g/h) と、DTF へ供給したチャーに含まれる C 量 (g/h) を示している。

スギ木部、スギ樹皮、広葉樹チャーについては、 $X < 0.8$ の領域では、平均粒子径は $70 \sim 80 \mu\text{m}$ 、シバについても $40 \sim 50 \mu\text{m}$ に保たれ、何れのバイオマスチャーについてもほぼ粒子径は変わらなかった。このため、ガス化反応の進行に伴って粒子径が小さくなると仮定したシュリンクコアモデル^[88]は、チャーのガス化モデルに適さないことが示された。

試験プラントで得られたチャーは内部の反応性の高い部分が主に反応すると考えられ、細孔を通じて内部に向かって反応が進み、反応性が低い部分はそのまま構造として残るために粒子径は $X < 0.8$ の領域で一定となるものと考えられる。

DTF 試験においては、チャーの反応管表面への付着や、反応管中に形成される循環流による系内へのチャー滞留等により、反応率が過大評価される懸念がある。反応率の評価は非常に重要であり、反応器下流に設置したチャーフィルタで回収されたチャーからも反応率 (X_A) を算出し、ガス中に含まれる炭素量から算出した反応率 X と比較を行った。下記式はガス化前後の灰と C の割合の式から導出したものである^[95]。

$$X_A = 1 - \frac{CA_0}{C_0A} \quad (2)$$

ここで、 C_0 、 C は、DTF ガス化前後のチャー中 C 濃度(g/g)、 A_0 、 A は DTF ガス化前後のチャー中の灰濃度(g/g)を示す。

Fig. 3-3 は、スギ木部チャーについて、本方法で導かれた X_A を X と比較したものである。結果として、 X のほうが高い傾向があった。試験後に DTF を開放点検すると、少量ながら炉心管に灰付着が観察されており、チャーが炉心管に付着して反応が進み、ガス中に含まれる炭素量から算出した反応率が高い傾向が見られたものと考えられる。以降の評価は X で行うが、炉心管へのチャー付着の影響により、最大 10%の実験誤差があることに留意が必要である。

Fig. 3-4 にガス化前と、 CO_2 、 H_2O ガス化条件で $X = 0.8$ 程度までガス化した場合のスギ木部チャーの SEM 写真を示す。ガス化剤種類によらず、粒子径はガス化前後でほぼ一定であることが SEM 写真からも示唆された。また、チ

チャー表面の細孔径が大きくなっていることが観察された。

このため、ガス化モデルとしては、表面が多孔質であることと、粒子径が一定であることから、ランダムポアモデル^[96]か、グレインモデル^[99]が適していると考えられる。主にガス化反応が起こるマイクロポアは SEM でも観察できないような細孔であるものの、Fig. 3-4 でチャー粒子に細孔が発達している様子が示されていることから、同様にマイクロポアも成長していることを示唆しているものと考えられる。また、マイクロポアを破壊する、灰の熔融やチャーの粉砕による微粒化も見られなかった。

以上のことから、DTF によるガス化中における表面積変化を分析することで、ガス化速度がうまく数式化できるものと考えられる。他のバイオマスチャーも Fig. 3-5 に示すように同様に多孔質であることが観察された。

Table 3-2 に各々のチャーのガス化前に BET 吸着により計測された比表面積 (S_a) を示す。JL を除くと、比表面積は $184\sim 379\text{m}^2/\text{g}$ と一般の活性炭 ($500\sim 1,000\text{m}^2/\text{g}$) には及ばないものの多孔質であった。

シバについては、比表面積は他のバイオマスに比べ小さかった。シバを初めとした草類は SiO_2 、 K_2O の含有量が高く、灰融点が $1,000^\circ\text{C}$ 以下と低いことが多い^[100]。このため、灰熔融が起こり、マイクロポアが塞がれているものと考えられる。

ランダムポアモデルはガス化反応が粒子の表面積のほとんどを占めるマイクロポア内部でおけると仮定したモデルである^[96]。本モデルでは、反応の進行とともに、マイクロポアの表面積が初期はマイクロポアの径の増加によって増加し、その後、マイクロポア同士が結合することで表面積が減少する。

マイクロポアの表面積の変化挙動は、ガス化後のチャーの表面積 S とガス化前の初期チャー表面積 S_0 の比である無次元表面積比 (S/S_0) を用いて、チャー反応率 X を用いて、以下の式であらわされる。

$$\frac{S}{S_0} = (1-X)\sqrt{1-\psi \ln(1-X)} \quad (3)$$

ここで、構造パラメータ (ψ) は、チャーの初期空隙率 ε_0 、初期細孔長さ L_0

を用いて、以下の式で表される。構造パラメータ ψ は、値が大きいほど反応時に細孔が成長しやすいことを示している。

$$\psi = \frac{4\pi L_0(1-\varepsilon_0)}{S_0^2} \quad (4)$$

これらの式の導出方法については、Appendix にまとめる。

本モデルではガス化反応はガス化剤 (H_2O あるいは CO_2) が存在するマイクロポアの表面のみで起こると仮定する。このため、ガス化反応速度 R_g は表面積 S に比例し、以下の式であらわされる。

$$R_g = \frac{dX}{dt} = k_r(1-X)\sqrt{1-\psi\ln(1-X)} \quad (5)$$

ここで、ガス化反応速度 (k_r) は $X=0$ のときの R_g に等しく、ガス化剤分圧 P_g 、チャー反応速度の頻度因子 A_a 、活性化エネルギー E_a 、気体定数 R 、ガス化温度 T_g を用いて、以下の式であらわされる^[95,97]。

$$k_r = R_g|_{X=0} = P_g^n A_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT_g}\right) \quad (6)$$

スギ木部の構造パラメータ ψ について、BET 吸着による比表面積変化から、無次元表面積比 (S/S_0) を求めた。

X と無次元表面積比 (S/S_0) の関係は Fig. 3-6 に示される結果となった。表面積はガス化初期に反応進行に従って増加し、その後減少に転じた。 $X=0.3 \sim 0.4$ のときにガス化剤によらず最大をとった。バイオマスチャーの細孔の成長はガス化剤によらないものと考えられ、構造パラメータ ψ はガス化剤によらず一定となるはずである。このため、 H_2O ガス化及び CO_2 ガス化試験結果から、スギ木部の構造パラメータは 10 とした。ランダムポアモデルが提唱される前に Peterson も石炭チャーのガス化速度は反応の進行とともに同様の挙

動を示すことを見出しており、 $\psi = 5$ 程度であった^[98]。また、芦澤らは DTF にて、 N_2 雰囲気急速熱分解した木質系、草本系バイオマスについて、TG (熱天秤) により同様にランダムポアモデルで解析を行った結果、 $\psi = 1.5$ 程度となった。バイオマスガス化プロセスは、水蒸気/酸素で燃焼を伴いながら急速熱分解ガス化することから、元々細孔がより発達していたうえに、更に急速昇温となる DTF でガス化試験を行ったために、更に細孔が発達した可能性が考えられる^[101-102]。

一方、バイオマスチャーが多孔質であることからグレインモデルの適用も考えられるものの、グレインモデルでは反応速度 R_g は反応の進行に伴って単調減少傾向となるモデルであるため^[99]、試験結果と乖離があるものと考えられる (Fig. 3-6)。

Fig. 3-7 はスギ木部での $900 \sim 1,200^\circ\text{C}$ でのガス化時間 t (s) と反応率 X の関係を示したものである。プロットは試験データであり、曲線は Eq.(5) を用いて最小二乗法により反応速度 k_r を調整した曲線である。結果として、構造パラメータ ψ を 10 としてランダムポアモデルを用いた場合の反応時間に対するプロファイルが非常に良く一致し、特に $1,200^\circ\text{C}$ では反応完了まで良く反応プロファイルが一致した。 $900 \sim 1,000^\circ\text{C}$ では反応率 $X < 0.6$ のデータに限られているものの、本試験で用いた DTF は滞留時間が 3 秒以上の条件では、管内流速が低下し、安定したガス化試験が継続できなかった。ガス化速度は高温では H_2O のほうがガス化速度は大きく、低温では CO_2 のほうがガス化速度は大きかった。温度依存性については、次節で考察する。

3.2.2 ガス化反応速度の温度依存性

$X = 0$ のときのガス化反応速度の DTF 内のガス温度に対する依存性を Fig. 3-8 に示す。太線と細線は各々ガス化剤分圧 0.05MPa 、 0.2MPa 時データ、破線はガス化剤分圧 0.25MPa 時の参考文献中の石炭データについて、直線近似を行ったものである^[95]。

ガス化反応速度はガス温度の逆数に比例し、アレニウス式に従うことが示された。直線近似からスギ木部の活性化エネルギーは H_2O ガス化、 CO_2 ガス化

で 136、93.9 kJ/mol と評価された。スギ木部の活性化エネルギーは石炭チャーの既往データの範囲内であった(H₂O ガス化: 89~246 kJ/mol、CO₂ ガス化: 96~297kJ/mol、ガス化剤分圧 0.03 MPa)^[103]。

活性化エネルギーはチャーの細孔構造、灰組成、チャー生成条件や炭素構造に依存する^[103]。一般に、バイオマスチャーの活性化エネルギーは H₂O ガス化より CO₂ ガス化のほうが大きく、特に 950°C 以下ではその傾向が強くなる報告がある^[103-104]。本研究におけるスギ木部の活性化エネルギーは CO₂ ガス化よりも H₂O ガス化のほうが大きかった。宝田らも、低燃料比の石炭で同様の傾向を得ており^[103]、ほかにも類似の結果が得られた研究もある^[105-106]。Ye らは、南豪州の褐炭でほぼ同様の活性化エネルギーを得ており(131 kJ/mol: H₂O ガス化、91 kJ/mol: CO₂ ガス化)、その差は水蒸気ガス化のほうが、活性点が多いためと考察している^[105]。したがって、バイオマスは 950°C 以上の高温では、水蒸気ガス化時のほうが、活性化エネルギーが高くなる傾向があると考えられる。また、チャー中に含まれるアルカリ炭酸塩は H₂O ガス化を促進するという報告もあり、アルカリ炭酸塩が H₂O ガス化速度に影響を与えていることも考えられる^[75]。

H₂O ガス化、CO₂ ガス化とも $X=0$ 、ガス化剤分圧 0.05~0.2MPa、900~1,000°C におけるガス化速度のオーダは $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、固定炭素を揮発分で除した燃料比が 1.07 と、石炭にしては低く燃焼しやすい亜瀝青炭の熱分解チャー^[95]に比べて約 5 倍となることが示された。Zhang らはコーヒー絞りかすやスギ樹皮を用いて、DTF にて 1,200°C で熱分解したチャーを用いて、 $X = 0$ 、CO₂ 分圧 0.2MPa、1,000°C で $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ の反応速度を報告しており、今回の試験結果のほうが反応速度はやや高い^[107]。試験サンプルは O₂、H₂O 雰囲気の部分酸化ガス化するため、熱分解より急速に昇温している可能性がある。

一方、今回得られたガス化チャーよりも低いガス化反応速度の報告もある^[104-108]。この違いはチャーの生成条件の違いにあるものと考えられる。一般にチャーは比較的低温(約 800~900°C)で、低い昇温速度で生成し、揮発分の影響を除くために十分時間をかけて熱分解を行う。一方ここでは、急速昇温により、チャーを生成したので、水分や揮発分が急激に放出される際にチャーは

より多孔質となり、高い反応性を持ったものと考えられる^[109]。

3.2.3 ガス化反応速度のガス化剤分圧依存性

Fig. 3-9 に $X = 0$ のときの反応速度のガス化剤分圧に対する依存性を示す。実線は、分圧以外は全て同じ条件での各々のチャーの試験結果を結んだものである。スギ木部のガス化剤分圧に対して、ガス化剤によらず、0.22 乗に比例することが示された。したがって、スギ木部の頻度因子 (A_a) は、 H_2O ガス化、 CO_2 ガス化で各々 9.99×10^4 、 $2.24 \times 10^3 \text{ s}^{-1} \text{ MPa}^{-0.22}$ となることが示された。以上の結果により、スギ木部のガス化速度は以下のように表された。

H_2O ガス化：

$$R_g = P^{0.22} 9.99 \times 10^4 \exp\left(-\frac{136}{RT}\right) (1-X) \sqrt{1-10 \ln(1-X)}$$

CO_2 ガス化：

$$R_g = P^{0.22} 2.24 \times 10^3 \exp\left(-\frac{93.9}{RT}\right) (1-X) \sqrt{1-10 \ln(1-X)}$$

他のバイオマスの n (分圧依存性) も同様に 0.2~0.22 となった。この係数は既往の研究より小さい。たとえば、700~1,000°C で 1~2 時間熱分解したチャーの分圧の累乗係数はグレープフルーツチャー、石炭チャーで各々 0.5~0.6、0.32~1.1 と報告されている^[103,110]。これらの結果は少なくとも 4 秒程度で 900~1,000°C でガス化した程度ではチャー中に O や H が残存しており、低い CO_2 や H_2O 分圧でも高い反応性を有していることを示しているものと考えられる。

H については、Rassel らは 1,000°C で熱分解した後もチャーの反応性に影響を与えると報告している^[111-112]。また、有機物に含まれる O (100% から C、H、N、S、灰分含有割合を差し引いたもの) は、バイオマス種によらず、C、H はガス化の進行と同時に減少しているにもかかわらず、10~20% 残存し続けた (Fig. 3-10)。 H_2O ガス化時には数%程度の少量の O がチャー中に残存す

る結果となっている^[72-73]。しかし、O は反応性が高く、900°C以上の高温で CO₂ や H₂O ガス化後に O が、チャー中に 10%以上残存しているとは考えにくい。この不明分は前述した塩（炭酸塩、リン酸塩、硫酸塩等）の影響によるものと考えられる。まず塩の形態を探るため、スギ木部、スギ樹皮、広葉樹チャーについて、酸処理前後の FT-IR 分析を行った。

スギ木部チャーの FT-IR 分析結果を Fig. 3-11 に示す。Fig. 3-11 の上の曲線がスギ木部チャーの結果を示している。ほかのチャーも同様に、-CO₃ 基（1,451 cm⁻¹ and 875 cm⁻¹）が検出された。3,433 cm⁻¹ 付近の OH 化合物はチャー中の水分によるものと考えられる。

次に、スギ木部チャーを HCl 溶液に投入したところ、気泡が発生した。酸処理後の FT-IR 結果が下側の曲線であり、-CO₃ 基は検出されなかった。本結果から、チャー中のアルカリ金属は炭酸塩として存在していることが示された。主にバイオマスに含まれる無機物である K や Na 等は酸処理によって容易に溶液中に溶解する^[113]。このため、酸処理後の重量減少量は CO₂ 放出によるものと考えられる。

酸処理前後で、スギ木部チャーの重量は 19.6%減少し、O として分析された 10.5%~15.7%よりやや多い減少量であった。気泡の成分分析はしていないため断定はできないものの、スギチャーは水分を約 2~3%程度しか含んでいないことから、酸処理時に CO₂ が生成したものと推定される。

よって、10%以上と評価された O は、2 章の灰化処理でも議論した炭酸塩の存在であることが示唆された。DTF でのガス化温度は 900~1,200°Cであり、バイオマスは一度高温中でガス化され、炭酸塩は分解されるものと考えられる。しかし、生成したチャーはチャーフィルタで捕集され、CO₂ ガス化であれば高濃度の CO₂ の中に保持されるし、H₂O ガス化時にも生成ガス中にガス化により生じた CO₂ が含まれる。無機物は、ガス化時にも依然としてバイオマス中の芳香族構造の中に取り込まれているものが多いものの^[114]、前述のとおり、何れのチャーも表面積は 184~379m²/g と多孔質で、CO₂ との反応も中温で起こることから、細孔表面に存在するアルカリ金属やアルカリ金属が、冷却されたときに CO₂ と反応した(e.g. CaO+CO₂→CaCO₃)可能性が高い。これらのアルカリ金属炭酸塩、あるいはアルカリ土類金属炭酸塩は 815°Cで灰化する

と分解し(e.g. $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$), サンプル重量が減少する。3章におけるチャーの灰化温度は JIS-M8812 に従い 815°C で実施したため、3.1.3 で述べたとおり、炭酸塩が存在すると分析結果としては O として算出される。

チャー中に元々含まれていた炭酸塩については、2t/日試験プラントにおいてもサイクロンで捕集後に生成したものと考えられる。

炭酸塩は次節でも述べるようにガス化反応に対して触媒作用があり、ガス化剤分圧が低くても反応速度が高く保たれた可能性がある。

3.2.4 バイオマス種類によるガス化反応速度の比較

DTF 試験に用いたチャーの CO_2 と H_2O との反応速度は広葉樹 > スギ木部 > (スギ樹皮、シバ) の順であった。この反応速度の大小関係はバイオマス灰中のアルカリ金属含有量の総和である ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$)(wt%) で整理できた (Fig. 3-12)。今後、バイオマス種類を増やしてデータ取得を行うことで、未知のバイオマスを使う場合にもガス化速度の予測に使えるようになる可能性がある。前述のとおり、アルカリ金属のガス化反応に対する触媒作用は良く知られている^[92]。Feng らはアルカリ金属をセルロースに添加した場合の効果について報告している^[93]。一般に触媒作用は、表面に存在する金属を介して O が C へ移行する Redox サイクルにより起こるものと考えられている^[94]。アルカリ金属の触媒作用は、既往の研究の通り、 H_2O ガス化のほうが強いように見受けられる^[105]。

また、O/C (チャー中の O と C の mol 比) や C/H (チャー中の C と H の mol 比) についても反応速度と相関が見受けられ、チャー中 O もチャーの反応性と関係しているものと考えられる (Fig. 3-13、Fig. 3-14)。宝田らも O/C が石炭チャーの反応性に関係があると結論している^[103]。O/C についてもチャーの作製条件の影響を受けるものの、チャーの反応性を評価するのに有用な指標である。

一方、初期反応率や表面積を横軸とし、チャー反応速度に相関がないか整理を試みたが、明確な関係は得られなかった (Fig. 3-15, Fig. 3-16)。

3.3 チャーリサイクル系の運転結果

3.3.1 チャーリサイクル系試験装置

2章での2t/日試験プラントでのガス化試験結果、及びDTFで計測したバイオマスチャーの反応速度結果をもとに、240kg/日試験プラントへチャーリサイクル系を設置し、試験を実施した。バイオマスはスギを用いた。バイオマスチャーのガス化速度は、一般的な運転条件であるガス化炉温度 $T=900^{\circ}\text{C}$ 、水蒸気分圧 ($P_{\text{H}_2\text{O}}=0.05\text{MPa}$) で、約 0.08s^{-1} であった (Fig. 3-8)。従って、1回のリサイクルによって、滞留時間が3~5秒のガス化炉では、24~40%程度のバイオマスチャー中の炭素がリサイクルによって反応する試算となる。

Fig. 3-17 にバイオマスガス化プロセスフローを示す。バイオマスチャーはガス化炉出口に設置したフィルタで捕集し、排出比を容易に切り替え可能とするため、フィルタ下部に分岐ダンパを設置し、分岐ダンパを一定時間で切り替え、一方は排出、もう一方はガス化炉へリサイクルする系統とした。

フィルタ後は熱交換を行い、スクラバで除塵し、バイオマス原料を用いたタール吸収塔を通して、最終的に生成ガスが得られる。

フィルタで捕集されたチャーと排出チャーの割合を示す循環比 R_c は以下の式であらわされる。

$$R_c(\%) = \frac{F_c}{F_e} \quad (1)$$

ここで、 F_c は捕集チャー (kg/h)、 F_e は排出チャー (kg/h) を示す。全てのチャーが排出された場合には $R_c=1$ となり、リサイクルチャーの割合が大きくなるほど R_c は増加する。

一度リサイクルした場合のチャーのガス化率 $X=0.2\sim 0.4$ とした場合に、排出比に対する、反応率 (X_R) とリサイクル無時に比べたガス化炉入口のチャー循環量 (C_G) を試算した結果を Fig. 3-18 に示す。系内の循環量は新たなバイ

オマスガス化チャーと、ガス化炉にリサイクルされるチャーの混合物となる。実際にはランダムポアモデルにもとづき反応率は増加するが、簡略化のため、反応率は一定と仮定した。

結果として、循環チャー量は直線的に増加する一方、反応率は排出比 10 程度で変曲点をとることが示された。チャーの炭素反応率はリサイクルが進めば更に反応率が增加するものの、一方で、系内を循環するチャー濃度が高くなるため、除塵設備等のリサイクル系統が大型化することを示している。

2t/日試験プラントのすぎ及び広葉樹チャーの炭素転換率 (X_c) は 95.6～96.1%であり (Table 3-1)、未反応の炭素は 3.9～4.4%となっている。このチャーの 80%が反応すれば未反応の炭素が 1%以下となるため、リサイクルの目標を 80%と選定した。1回のリサイクルでの反応率 $X=0.3$ とすると、 $R_c=14$ 、 $C_r=7$ となることがわかる。循環するチャー量の 1/14 が排出され、生成ガス中のチャー濃度は 7 倍となることを示している。

Fig. 3-19 に試験に用いたフィルタと分岐ダンパの外観写真を示す。各々ガス化炉出口に 300～500℃の高温に耐える仕様で設計した。連続運転のため、フィルタの逆洗ブローを設置した。逆洗は、予め設定された圧力損失を超えた際に、 N_2 ガスを噴出するようにした。逆洗を行うと、フィルタ上に凝集したチャーがフィルタ下部へ落下する。分岐ダンパは回転式のプレートで流路の切替えを行い、2つの出口を備えている。片方はチャー再循環系統のインジェクタに接続され、もう一方は排出ホップへとつながっている。チャーの排出比は回転プレートの時間間隔で調整した。

リサイクル時にはチャー濃度は 7 倍となるため、フィルタにも高い信頼性が求められる。そこで、繊維系と SiC 多孔質タイプの 2 種類のフィルタについて試験を行った。繊維系は一般的に燃焼炉に用いられてコストは低いが摩耗に弱い。一方、SiC フィルタは加圧流動層ガス化等に用いられ、コストは高いものの、摩耗等には非常に強い。

ガス化試験を行う前に室温にて、予め作成していたバイオマスチャーを循環させ、各々のフィルタの試験を実施した (コールド試験)。Fig. 3-20 に様々な条件で 1 時間循環させた後の、フィルタの圧力損失 (フィルタ入口と出口の静圧差) の相対値を示す。圧力損失は繊維系フィルタのほうが低い結果となった

が一部損耗が見られたため、SiC フィルタを選定してガス化試験を実施した。

3.3.2 運転結果

240kg/日試験プラントでスギを用いてリサイクル系のガス化試験を実施した。ガス化炉温度 $T=900^{\circ}\text{C}$ 、水蒸気分圧 ($P_{\text{H}_2\text{O}}=0.04\sim 0.06\text{MPa}$) で運転した。チャーリサイクル設備は $Rc=7$ となるように運転し、約 10 時間連続運転を行った。排出チャーは 1 時間毎にサンプリングし、チャーのバイオマス原料からの反応率を分析した。反応率 (C_c) は以下の式に従って算出した。

$$C_c(\%) = \frac{F_{in} - F_{out}}{F_{in}} \times 100 \quad (2)$$

ここで、 F_{in} はガス化炉入口でのバイオマス原料中の炭素量の総和であり、 F_{out} はガス化炉出口のチャーの炭素量の総和である。また、本結果から、リサイクルを行わない場合のチャーからの反応率 X_R を算出した。

$$X_R = 100 \times \left(1 - \frac{100 - C_c}{100 - C_{c0}} \right) \quad (3)$$

ここで、リサイクル無のときの炭素転換率は C_{c0} である。

運転結果を Fig. 3-21 に示す。まずリサイクルを行わずに 2 時間程度運転し、ガス化条件を安定させた。その際の炭素転換率は 98.4% であり、この点を 0h (開始点) としてプロットした。その後、リサイクルを所定条件で開始した。結果として、1 時間で炭素転換率は安定した。安定運転時、フィルタ温度は 400°C であった。6~7 時間で一部炭素転換率の変動が見られるものの、特に運転条件の変化はなく、炭素転換率としては 0.1~0.2% の差であり、サンプリングによる誤差と考えられる。リサイクル時の炭素転換率は 99.7% となり、リサ

イクル無に比べた反応率は 0.8 となって、試計算結果と一致した。本結果より、DTF を用いてガス化速度を計測することで、バイオマスチャーの反応速度に応じたリサイクル系が設計可能であるものと考えられる。ただし、240kg/日試験設備条件では、ヒータによる熱補間もあり、リサイクル前の炭素転換率が 2t/日試験プラント結果より高い条件となっていることに留意が必要である。

3.4 実機プロセス検討結果

以上の結果をもとに、バイオマスをガス化し、メタノール合成を行うプラントについて、実機プロセス検討を実施した。2 章、3 章の結果により実機設計で効率がどの程度向上できたかを示すため、プロセス検討の考え方及び検討結果を本節に示す。

(1) 検討条件

プロセス計算ソフト CHEMCAD を用いてプロセス検討を行った。バイオマスガス化液体製造プロセスは Fig. 2-1 に従うこととした。対象バイオマスはスギとし、性状は 2t/日試験プラントでの組成データを用いた。スギはプラント廃熱を用いて水分 10%まで乾燥することとした。

生成ガス組成の計算は、2 章で構築したガス化モデルを用いて推定した。ここで、炭素転換率は 2t/日試験プラントのスギの炭素転換率 96%に対し、3 章での結果をもとにチャーリサイクルによって炭素転換率が 99%に増加することとした。実機ガス化炉ヒートロスバイオマス入熱の 1%とした。

ガス化剤（水蒸気、酸素）は 400℃、600℃、800℃とすることを想定した。ガス化剤加熱及びバイオマス乾燥の熱源はガス化炉出口の熱交換器でガス化炉廃熱を利用するとともに、メタノール合成時に発生するオフガスも燃焼して熱回収することを想定した。

メタノール合成については、180℃での平衡計算にて算出計算した。メタノール合成収率は、投入バイオマスに対する重量割合で評価した。

(2) 検討結果

Fig. 3-22 は商用機（バイオマス供給量：100t/日を想定）において、スギ木部における水蒸気温度及び H_2O/C 、 O_2/C を変更した際のメタノール合成収率の計算結果である。

メタノール合成収率は水蒸気温度を $600^{\circ}C$ とすることで 40% を上回ることが示された。2t/日試験プラントでのメタノール合成収率は約 20% であり^[115]、メタノール合成収率が増加できる可能性が示唆された。

メタノール合成収率は O_2/C の増加とともにまず増加した。これは、シフト反応進行率 (η_s) が、ガス化温度の増加とともに増加したため、生成ガス中の H_2/CO がメタノール合成に適した 2 に近づいたためである。その後、メタノール合成収率は徐々に低下した。これはシフト反応が平衡に達し、冷ガス効率の低下とともに収率が減少したためである。ピークとなった条件では、ガス化炉温度は約 $1,000^{\circ}C$ となっている。

また、ガス化剤温度が高いほうがメタノール収率は増加した。これは少量の O_2 でガス化剤を所定のガス化温度まで昇温することができるためである。ガス化剤量は、 $400^{\circ}C$ では $H_2O/C=2$ のほうが有利であり、 $800^{\circ}C$ では $H_2O/C=2.5$ が有利であった。これは $400^{\circ}C$ ではより多くの O_2 が必要となるため、 O_2 濃度が少ない $H_2O/C=2$ のほうがトータルの効率が高くなるためである。一方、水蒸気温度が高くなれば、 O_2 量が少なくてもガス化温度が保たれるため、 H_2O 分圧が高い $H_2O=2.5$ のほうが、シフト反応の反応速度が高いため、有利となったものと考えられる。

ただし、 $800^{\circ}C$ の水蒸気温度に耐える材料は非常に高価となるため、実際には $400\sim 600^{\circ}C$ で運用されることが想定される。よって、水蒸気温度 $600^{\circ}C$ の効率を採用した。

メタノール合成収率増加の要因として、①大型化によるヒートロス低下、②水蒸気高温化によるガス化剤 O_2 量低減、③メタノール合成に適した生成ガス組成、④リサイクルによるチャーガス化リサイクルによる炭素転換率向上、が挙げられる。特に、チャーのリサイクル無条件では 88~96% であった炭素転換率が、リサイクルにより 97~99% の炭素転換率となることで、メタノール

合成に用いることができる気相中炭素が増加するため、メタノール合成収率が3～10%増加することが大きな要因となっている。

また、バイオマスは灰分が少ないことから、チャーは炭素が大半を占めており、2t/日試験プラントの炭素転換率が88～96%であることを鑑みると、ガス化炉へのリサイクルで80%のチャー中炭素が反応するとして、リサイクルを行わない場合、炭素転換率の低下により排出されるチャーは5倍に増加する。これは、次章での放射性物質汚染地域での活用の際に、灰処理・貯蔵に関するコストがそのまま5倍となることとなり、非常に大きなインパクトを持つと言える。

3.5 まとめ

噴流床ガス化において900～1,000℃でH₂OとO₂をガス化剤として生成した4種類のバイオマスチャーのガス化反応速度を、DTFを用いて計測した。試験サンプルは低燃料比(1.07)である亜瀝青炭を急速熱分解した石炭チャーに比べてガス化反応速度が約5倍大きく、高い反応性をもっていた。この高い反応性は、かなり低いガス化剤分圧(0.05MPa)でも維持され、元々のバイオマスチャーの反応性が高いだけでなく、急速熱分解の影響やアルカリ金属炭酸塩の影響であることが示唆された。

①チャー粒子表面が多孔質であること、②反応が進行しても粒子径は一定に保たれること、からチャー反応モデルとしてランダムポアモデルを適用し、バイオマスチャーのガス化反応速度を定式化した。この式はチャーリサイクルシステムやガス化炉の設計に有用である。

さらに、CO₂ガス化、H₂Oガス化ともに反応速度は、広葉樹>スギ木部>(スギ樹皮、シバ)であることが示され、アルカリ金属及びO/Cで整理することが示された。したがって、これらの指標を用いてバイオマスチャーの反応率を予測することが可能になったものと考えられる。

また、構築したチャーガス化モデルに基づき、240kg/日バイオマスガス化試験設備にチャーリサイクル系を設計、増設して試験を行った。この結果、チャーガス化モデルからのチャー反応率推定値と240kg/日試験装置での試験結果

が一致し、開発したチャーガス化モデルが、実プロセスにおけるチャーリサイクル時の反応率予測に適用可能であることが示された。

2章、3章の結果を反映して100t/日規模の商用機を想定したメタノール合成収率の検討を行った結果、水蒸気温度を600℃とし、リサイクル系を考慮することで、2t/日試験プラントでは20%に留まっていたメタノール合成収率は実機では40%を超えると推定された。一方、リサイクル系を設置しない場合、メタノール収率は3~10%低下するため、チャーリサイクルは、重要なプロセスであることが示された。

また、4章での放射性物質汚染地域での活用時においても、チャーリサイクルを行わない場合、廃棄物となるチャーが5倍となることが予想され、廃棄物低減の観点でもチャーリサイクルは重要であることが示された。

Table 3-1 Elemental and chemical analyses table for test samples (dry basis)

	<u>Biomass feedstock</u>						<u>Ash content of biomass feedstock</u>							<u>Biomass char</u>				X_c (%)
	C (wt%)	H (wt%)	O (wt%)	Ash (wt%)	Extract (wt%)	Lignin (wt%)	Holo-cellulose (wt%)	SiO ₂ (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	Fe ₂ O ₃ (wt%)	CaO (wt%)	K ₂ O (wt%)	Na ₂ O (wt%)	C (wt%)	H (wt%)	O (wt%)	Ash (wt%)	
JC	50.4	6.0	43.1	0.36	2.8	32.2	65.0	4.0	0.9	2.9	36.0	13.4	1.8	72.5	1.4	10.4	15.7	96.1 ^{***}
JB	49.7	5.6	41.4	0.90	3.0	40.5	56.5	31.7	8.0	3.5	25.2	7.0	2.0	75.6	1.3	11.5	11.6	88.2 ^{***}
MH	48.2	5.8	45.1	0.74	3.0	24.6	72.4	1.5	0.7	1.0	35.3	18.3	0.6	62.3	1.4	14.6	11.5	95.6 ^{***}
JL*	47.1	6.1	37.9	6.38	3.5	18.4	78.1	75.1	4.9	2.2	5.9	3.7	0.4	13.0	0.3	1.6	85.1	97.9 ^{****}
Coal ^{**}	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	81.7	0.7	2.4	14.1	–

*After pre-treatment

** Referenced from [85]

***Gasified with 2t/day-scaled test plant

****Gasified with 240kg/day-scaled pilot plant

Table 3-2 Specific surface area of biomass char (dry basis)

	S_a (m ² /g)
JC	184
JB	379
MH	204
JL	40

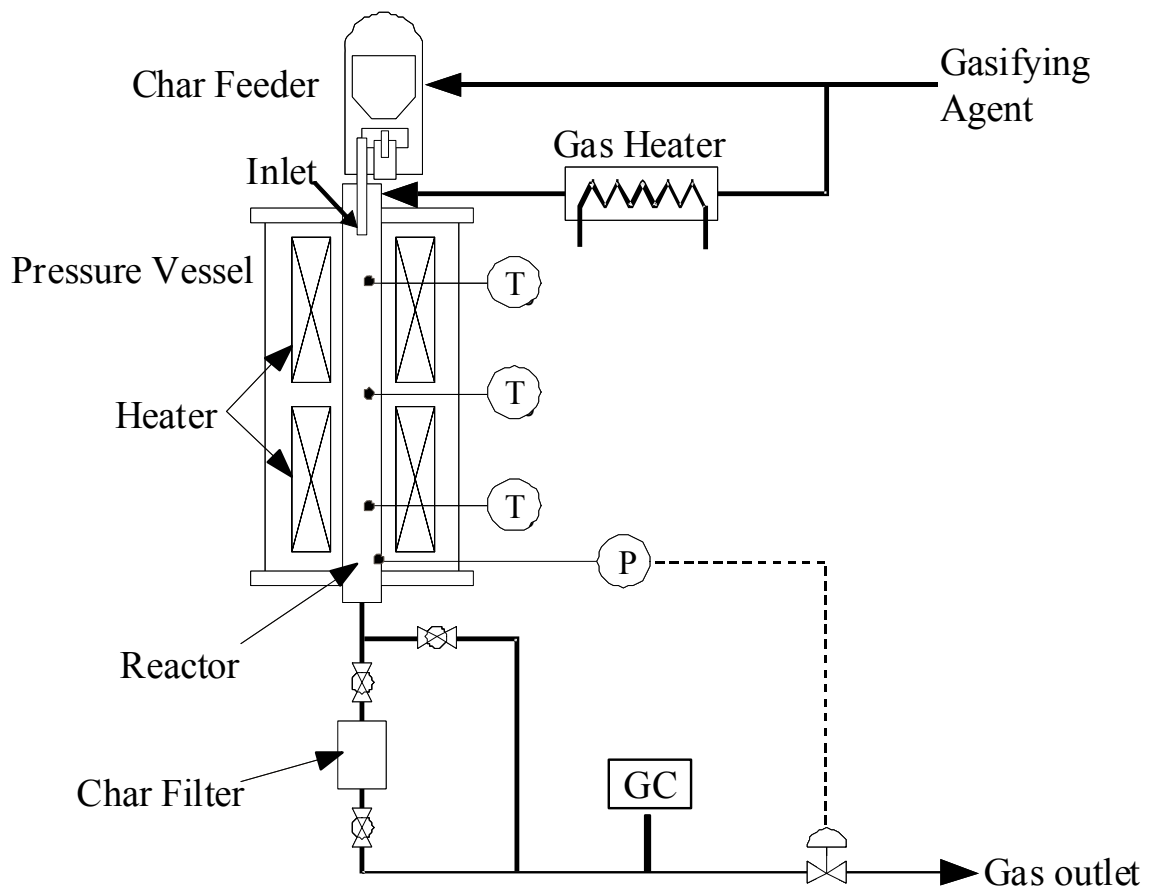


Fig. 3-1 Schematic flow of the drop tube furnace (DTF)

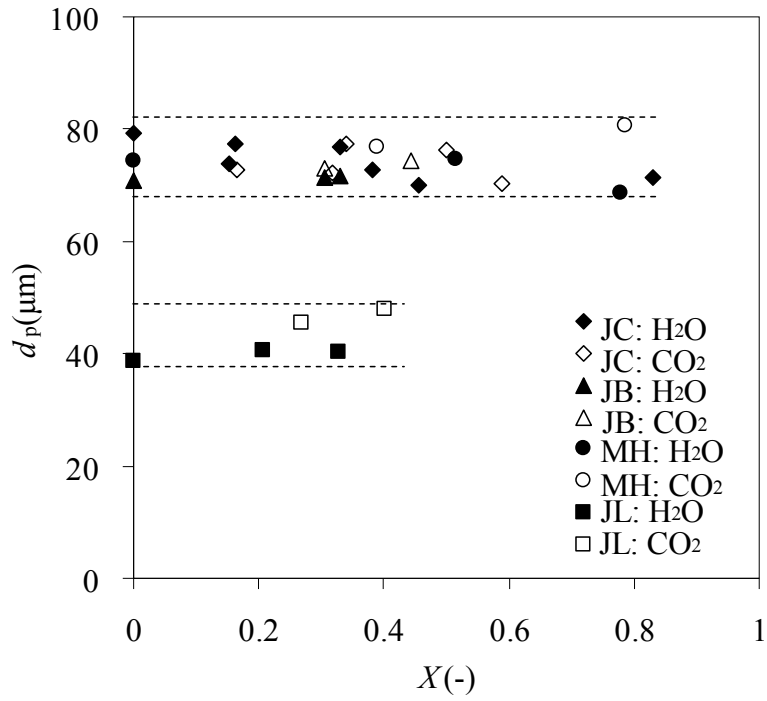


Fig. 3-2 Profile of median diameter of biomass char during gasification in DTF; dashed lines are the range of mean diameter measured with a granulometer.

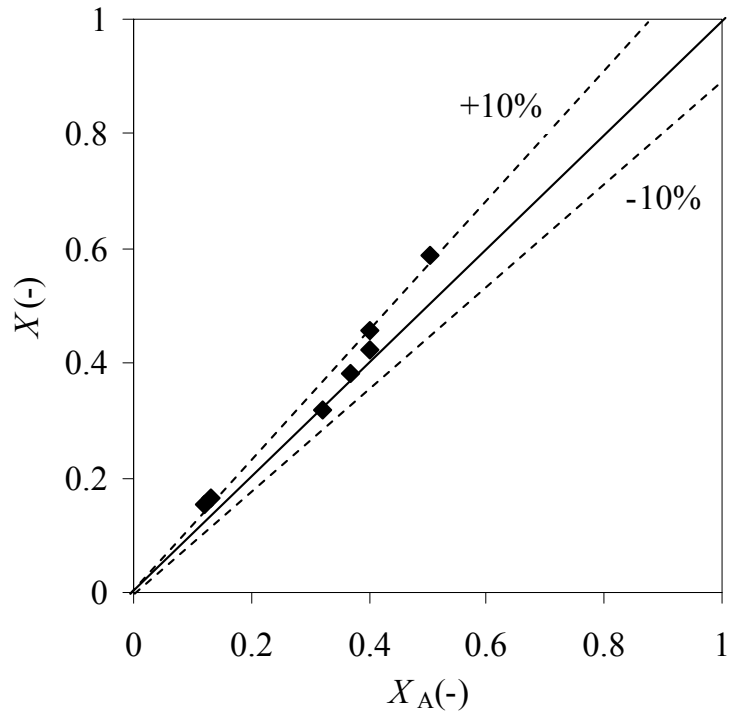
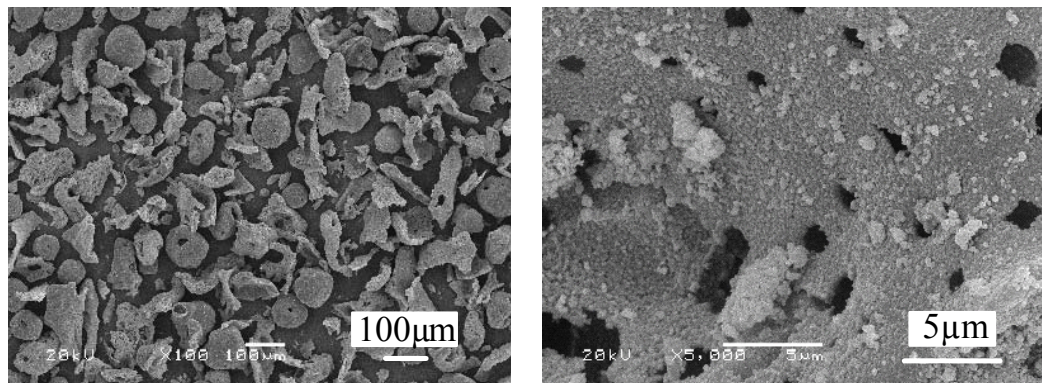
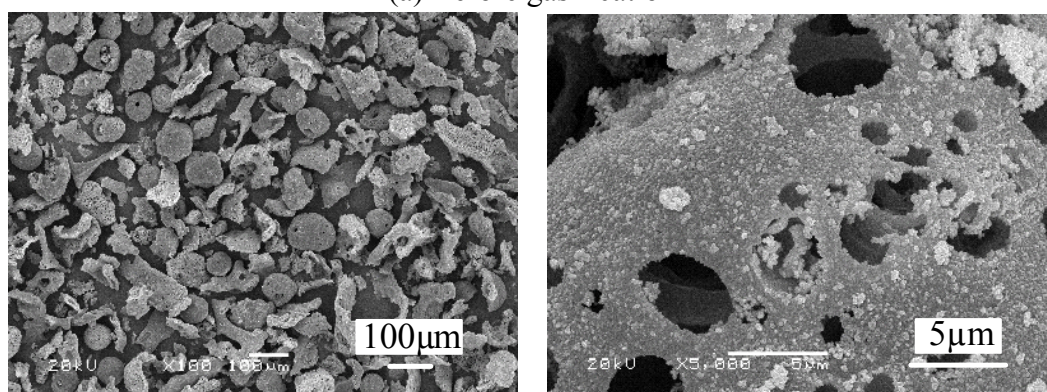


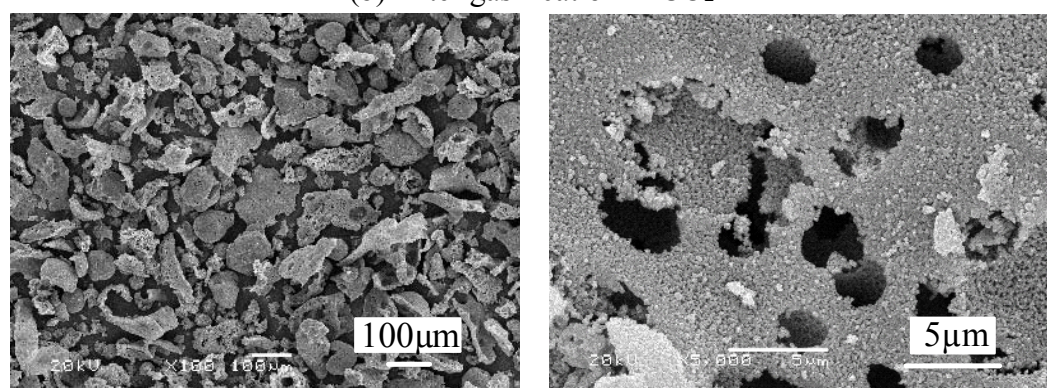
Fig. 3-3 Comparison of reaction ratio of JC char calculated from gas component (X) and that calculated from char content (X_A).



(a) Before gasification

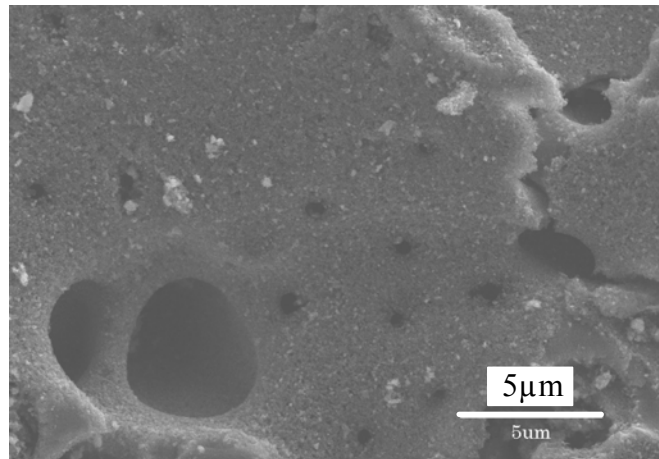


(b) After gasification in CO₂

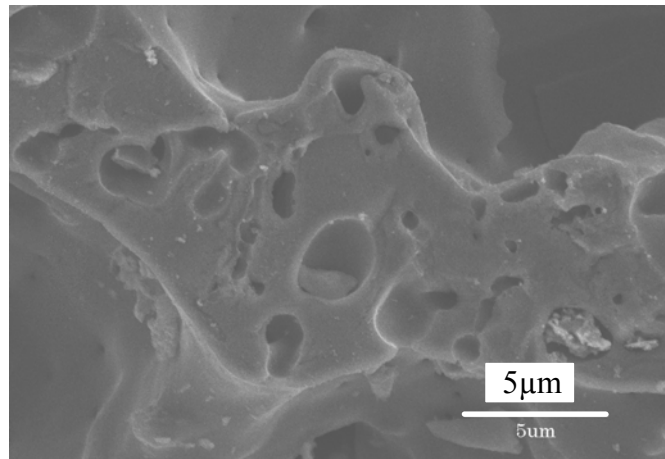


(c) After gasification in H₂O

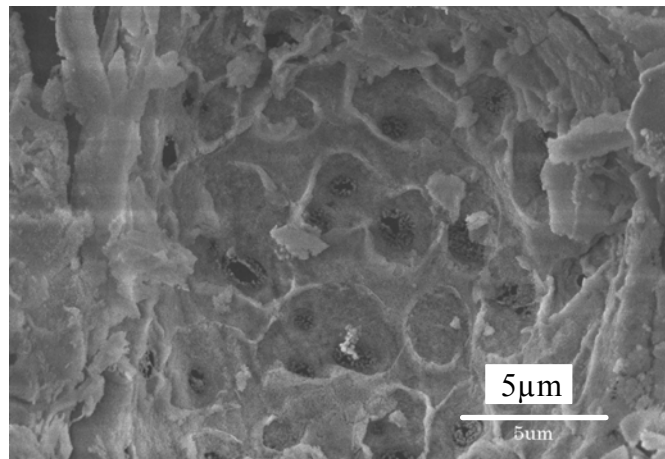
Fig. 3-4 Comparison of the surface state of JC char before and after gasification (X = approximately 0.8) in DTF; graphics are SEM images.



(a) JB



(b) MH



(c) JL

Fig. 3-5 Comparison of the surface state of JB, MH, and JL char before gasification in DTF; graphics are SEM images.

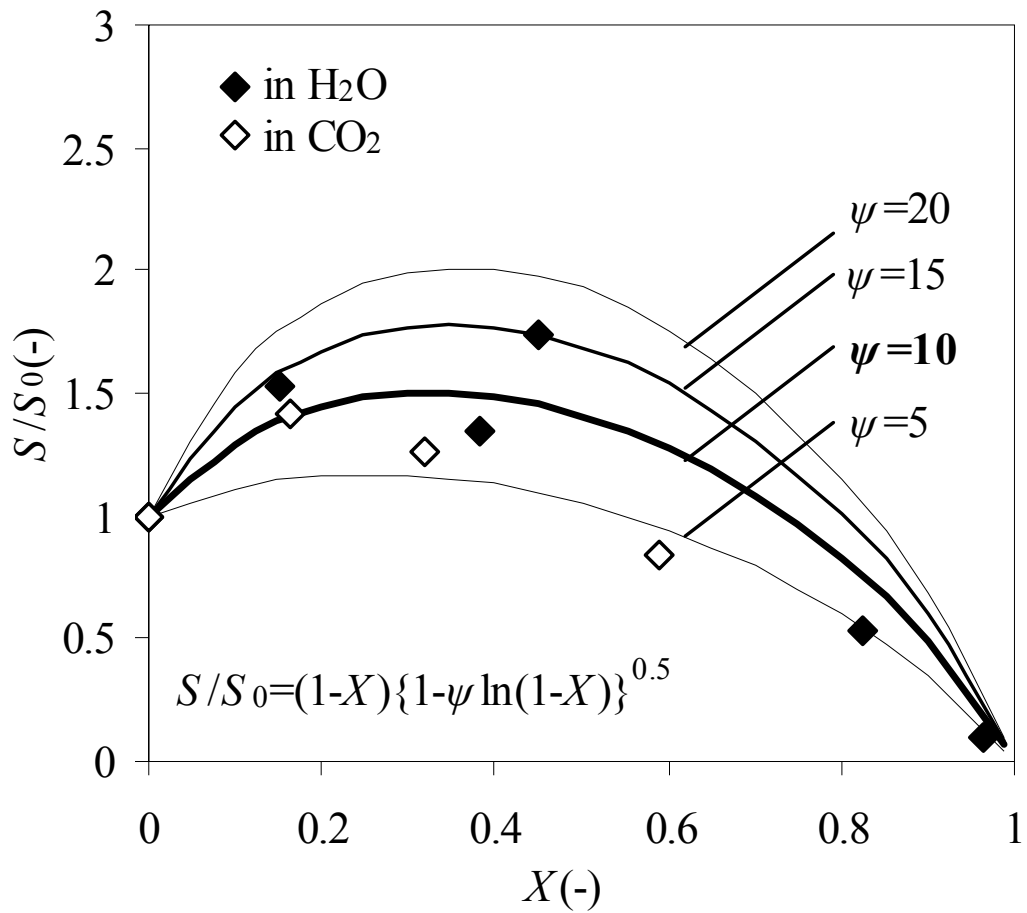


Fig. 3-6 Profile of JC char dimensionless surface area during gasification in DTF; plots are the experimental data, and lines are calculated values using the random pore model.

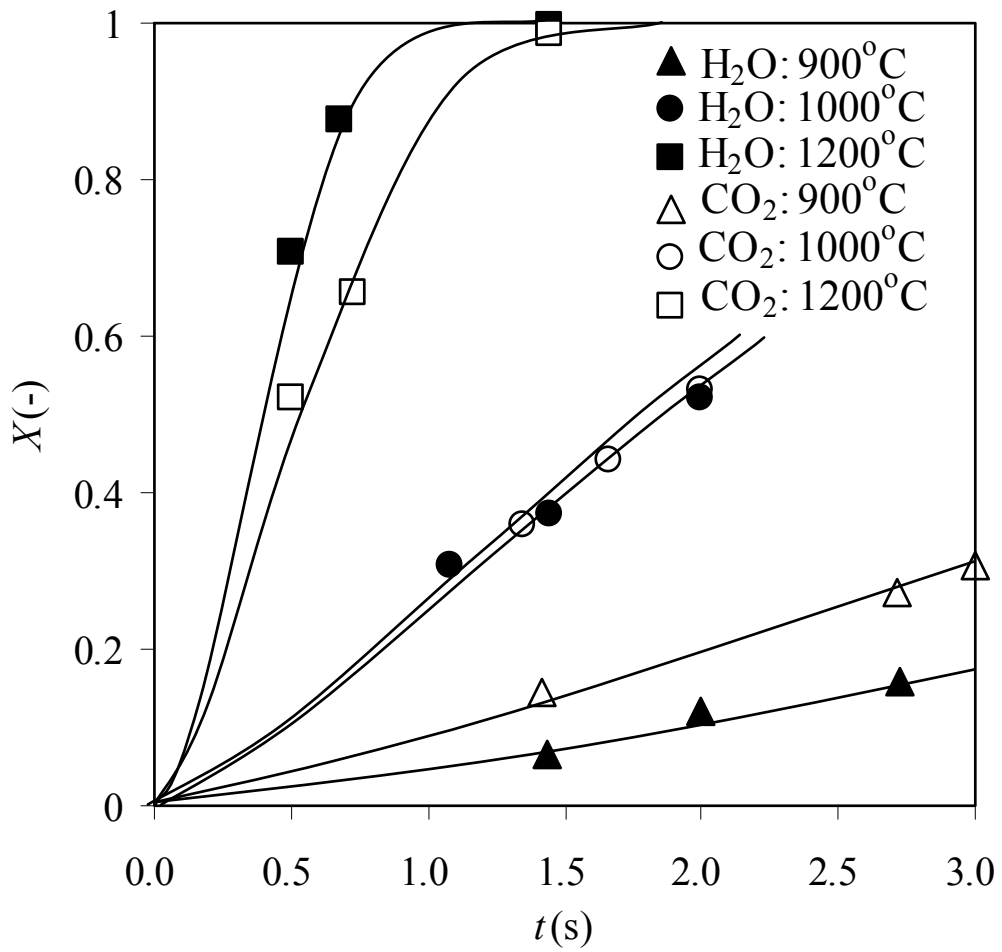


Fig. 3-7 Gasification reaction ratio (X) of JC char during H₂O or CO₂ gasification when $P_g = 0.2\text{MPa}$ with DTF ($\phi = 10$).

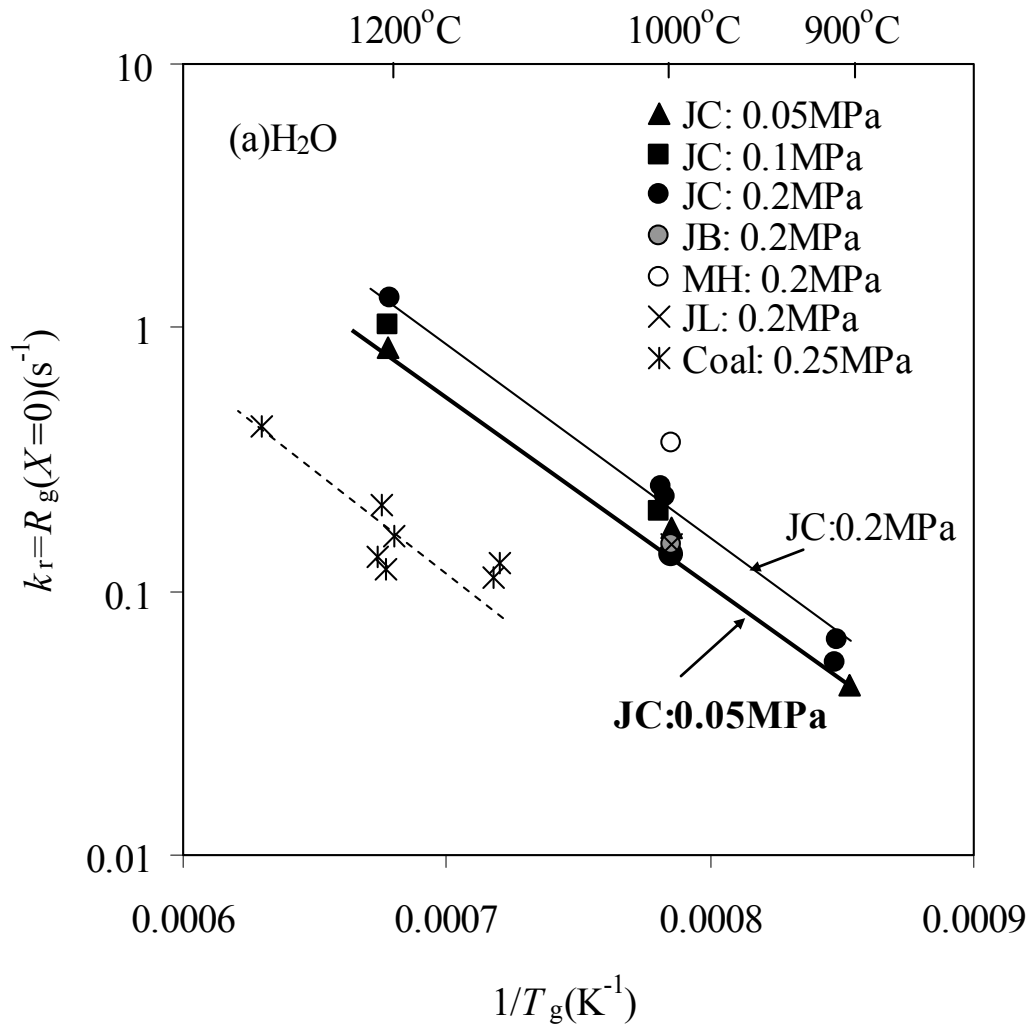


Fig. 3-8(1) Dependence of the gasification reaction rate of char (R_g) according to the random pore model on the temperature ($X=0$, in H₂O gasification)

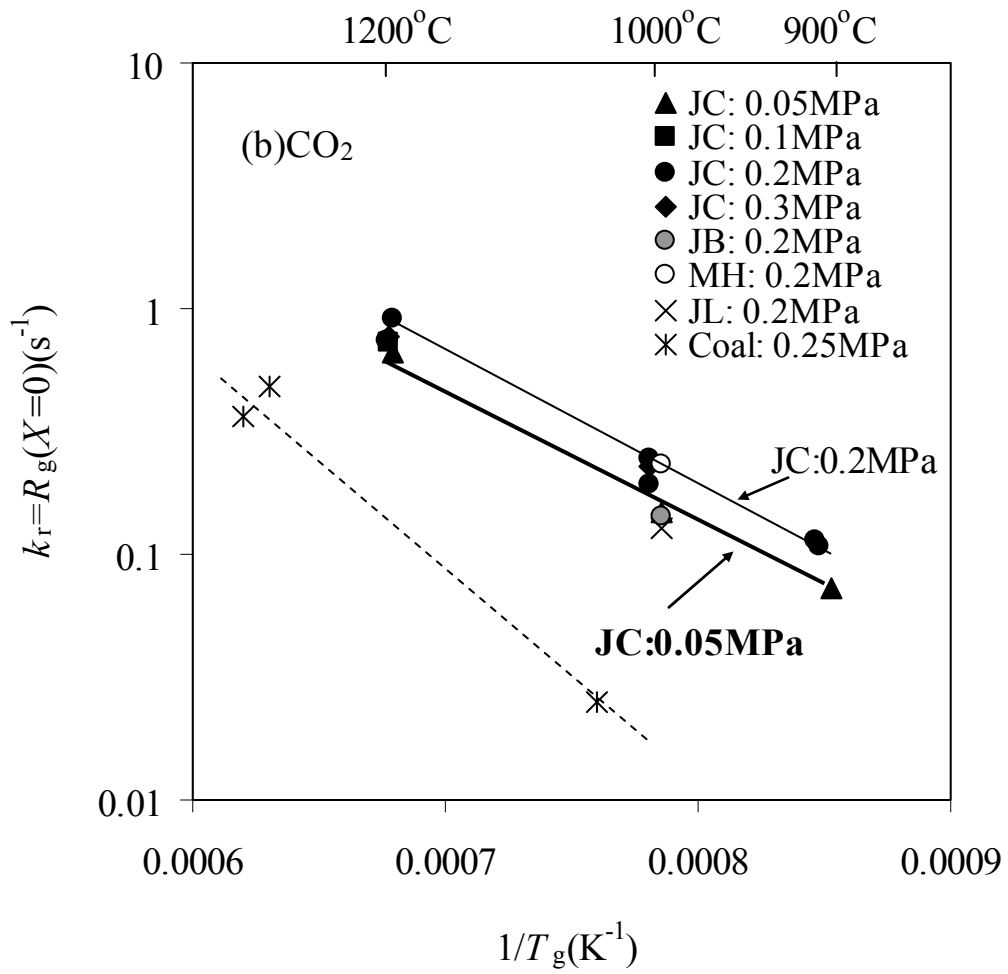


Fig. 3-8(2) Dependence of the gasification reaction rate of char (R_g) according to the random pore model on the temperature ($X=0$, in CO₂ gasification)

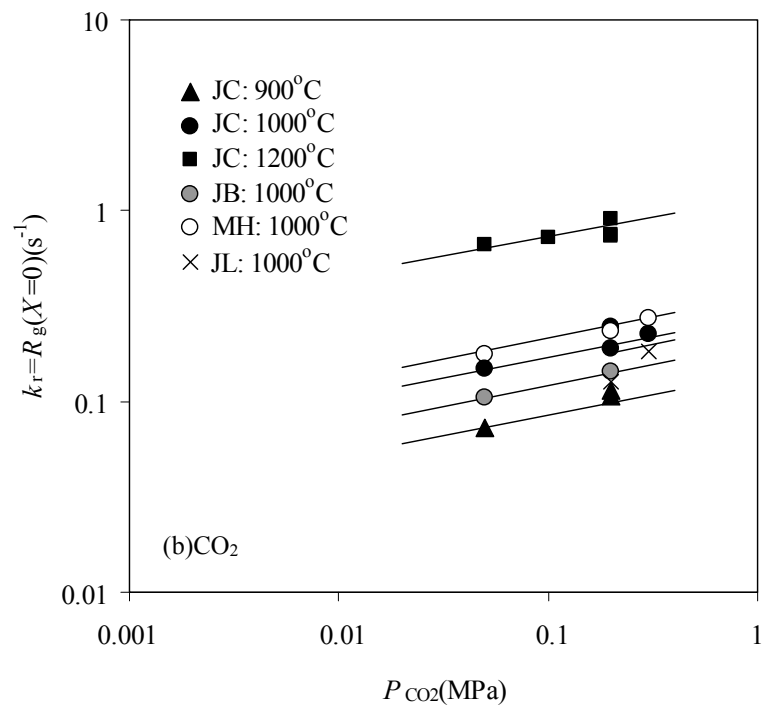
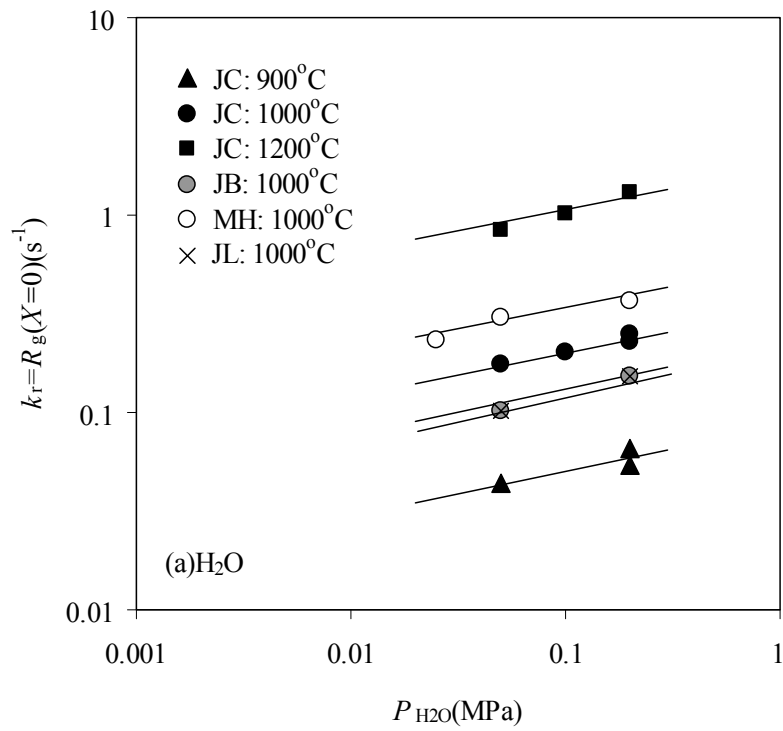
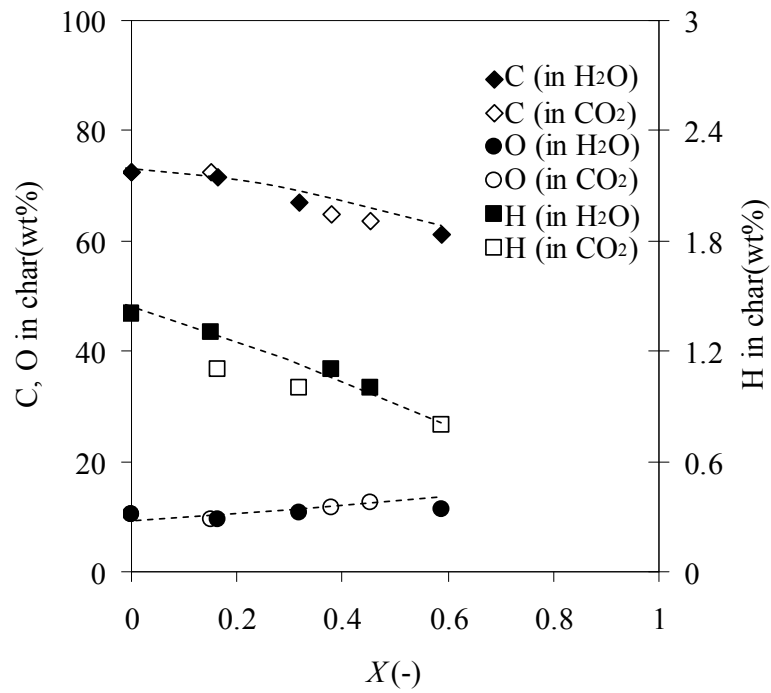
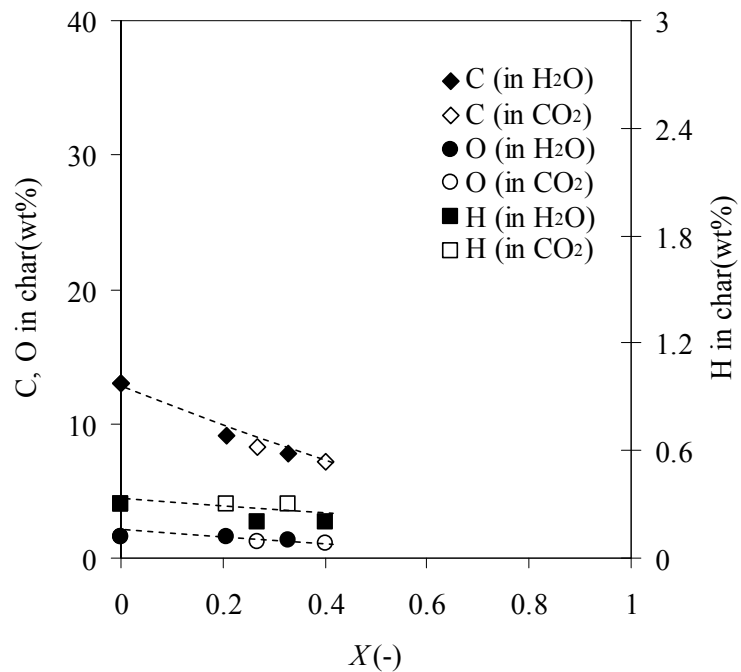


Fig. 3-9 Dependence of the gasification reaction rate of char (R_g) according to the random pore model on the gasifying agent partial pressure (P_g) ($X=0$, above: in H_2O gasification, below: in CO_2 gasification).

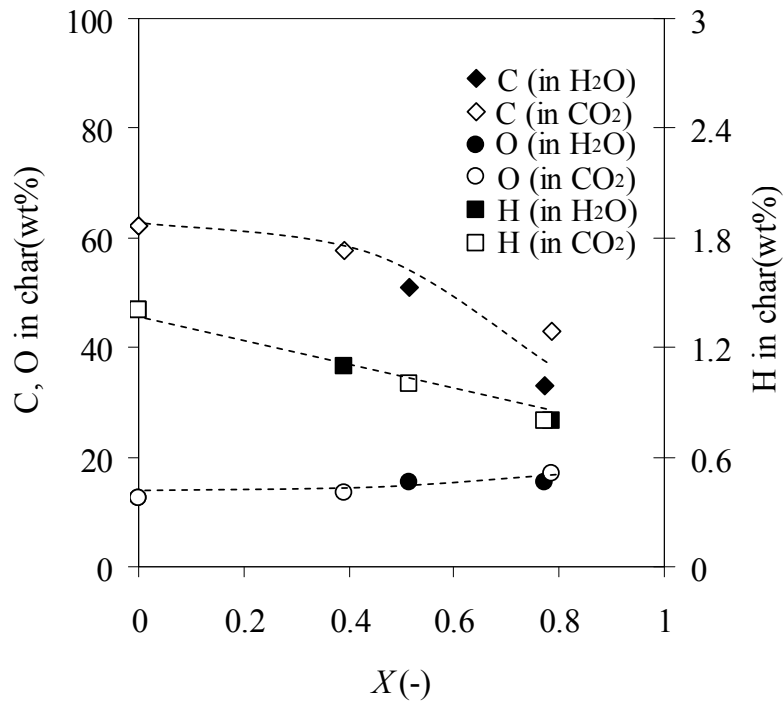


(a) JC

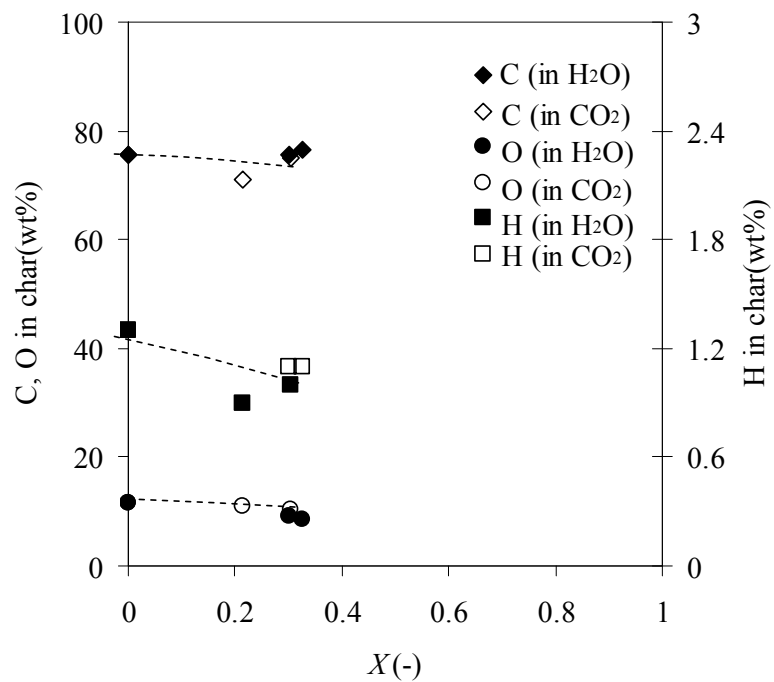


(b) JB

Fig. 3-10(1) Profile of C, H and O concentration in char during gasification; dashed lines were drawn by connecting averaged experimental data.



(c) MH



(d) JL

Fig. 3-10(2) Profile of C, H and O concentration in char during gasification; dashed lines were drawn by connecting averaged experimental data.

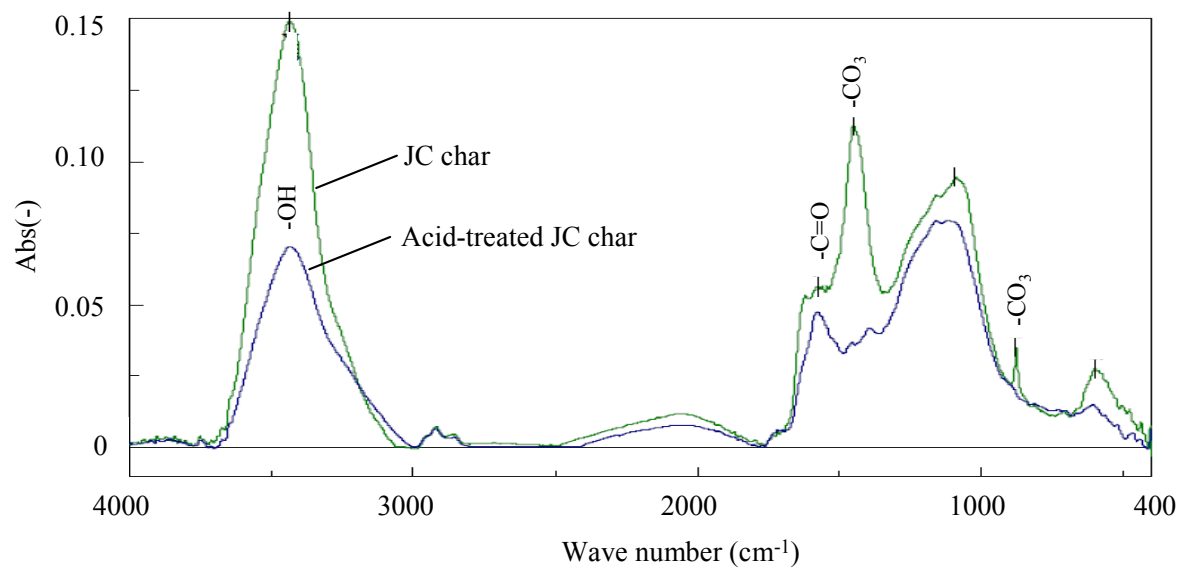


Fig. 3-11 FT-IR result of JC char captured by cyclone in the 2 ton/day-scale biomass gasification test plant. The difference of functional groups in the biomass char before and after the acid-treatment.

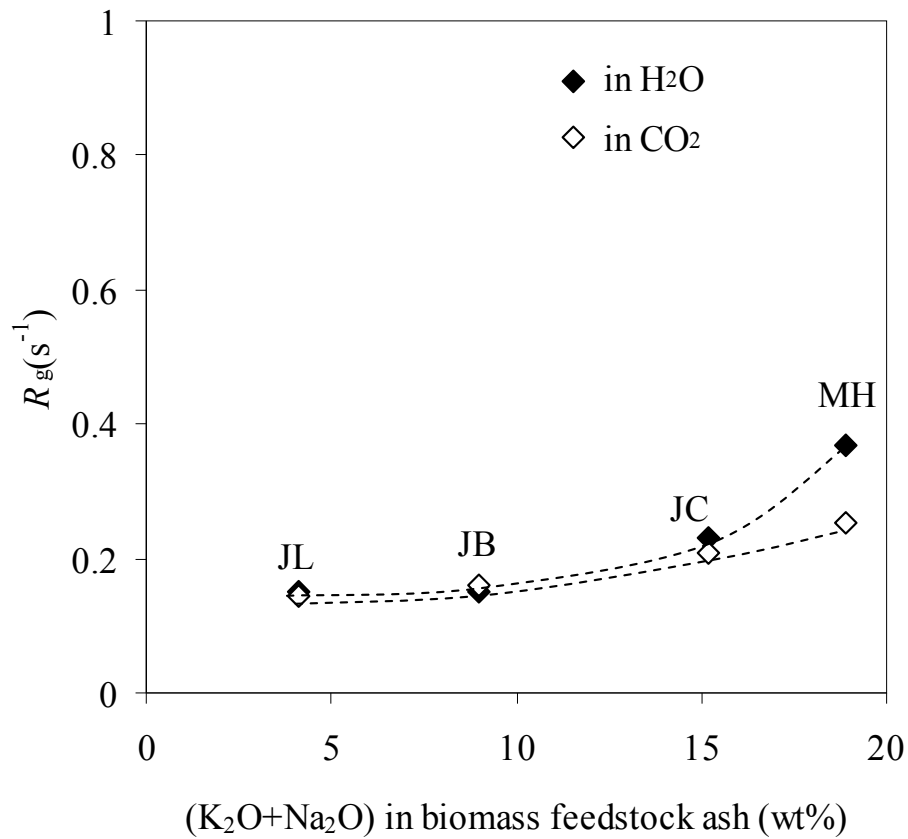


Fig. 3-12 Relationship between the concentration of alkali metals in the ash of biomass feedstock and the gasification reaction rate of char (R_g) ($X=0$, 1000°C , and $P_g=0.2$ MPa); dashed lines were drawn by connecting the experimental data for each type of char.

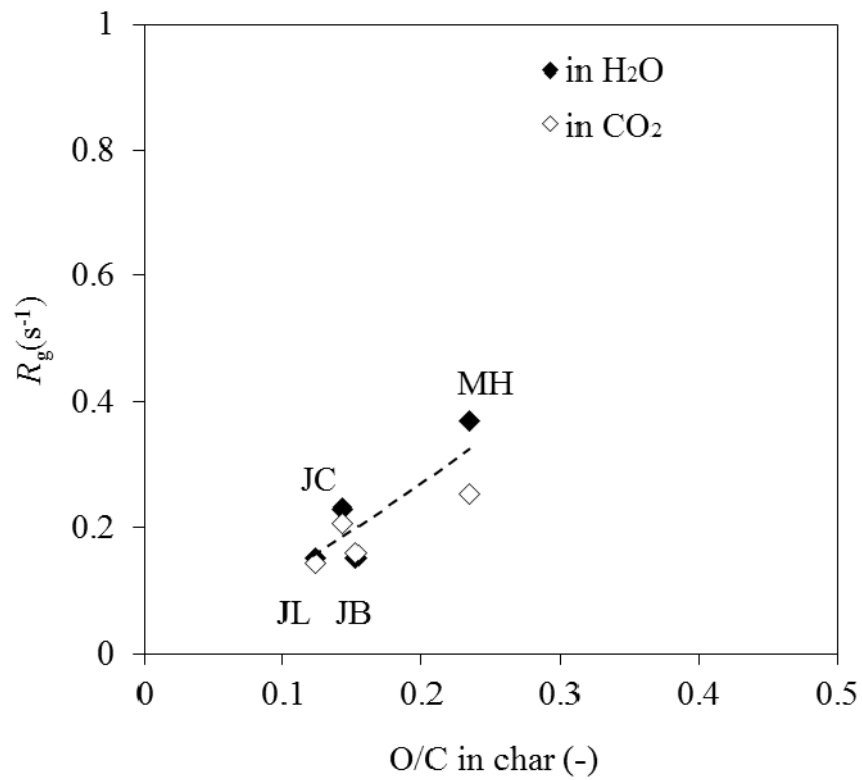


Fig. 3-13 Relationship between the O/C of char and the gasification reaction rate of char (R_g) ($X=0$, $1000^{\circ}C$, and $P_g=0.2$ MPa); dashed lines were drawn by connecting the experimental data for each type

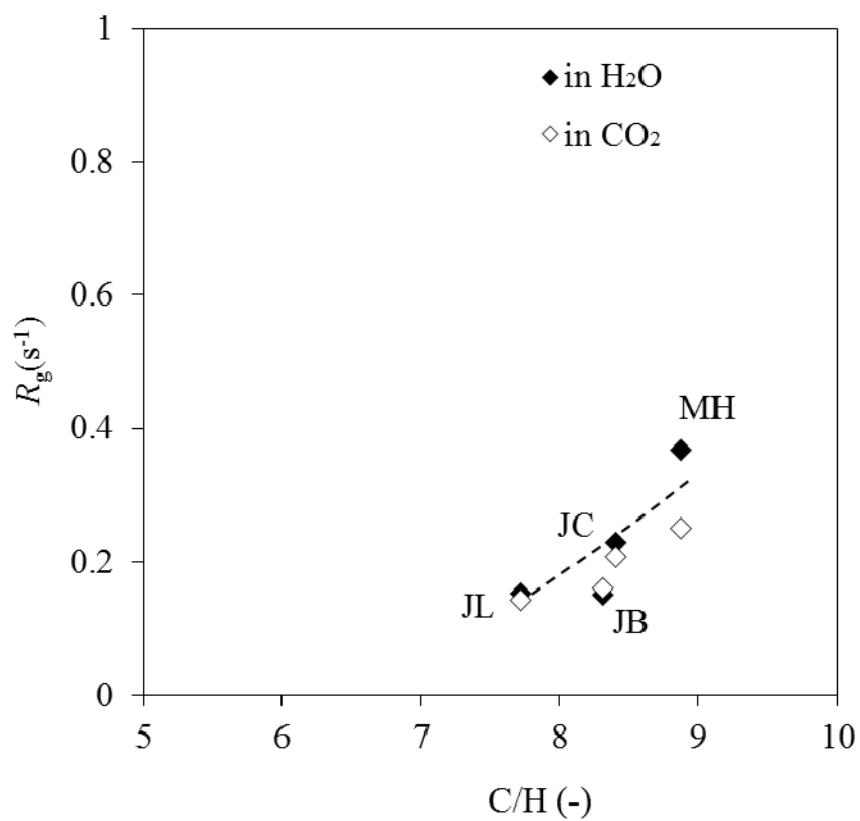


Fig. 3-14 Relationship between the C/H of char and the gasification reaction rate of char (R_g) ($X=0$, 1000°C , and $P_g=0.2$ MPa); dashed lines were drawn by connecting the experimental data for each type

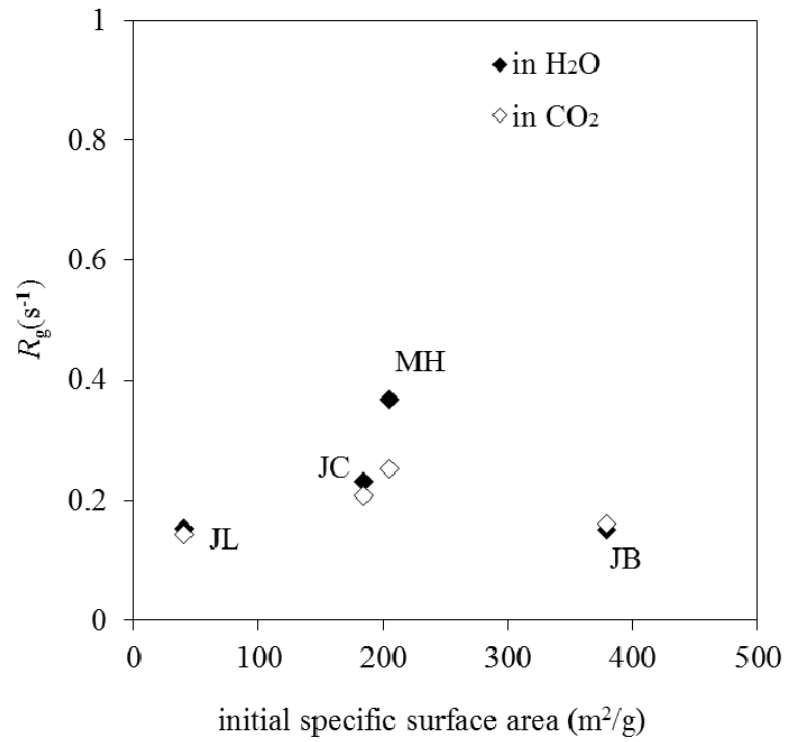


Fig. 3-15 Relationship between the initial surface area of char and the gasification reaction rate of char (R_g) ($X=0$, $1000^\circ C$, and $P_g=0.2$ MPa); dashed lines were drawn by connecting the experimental data for each type

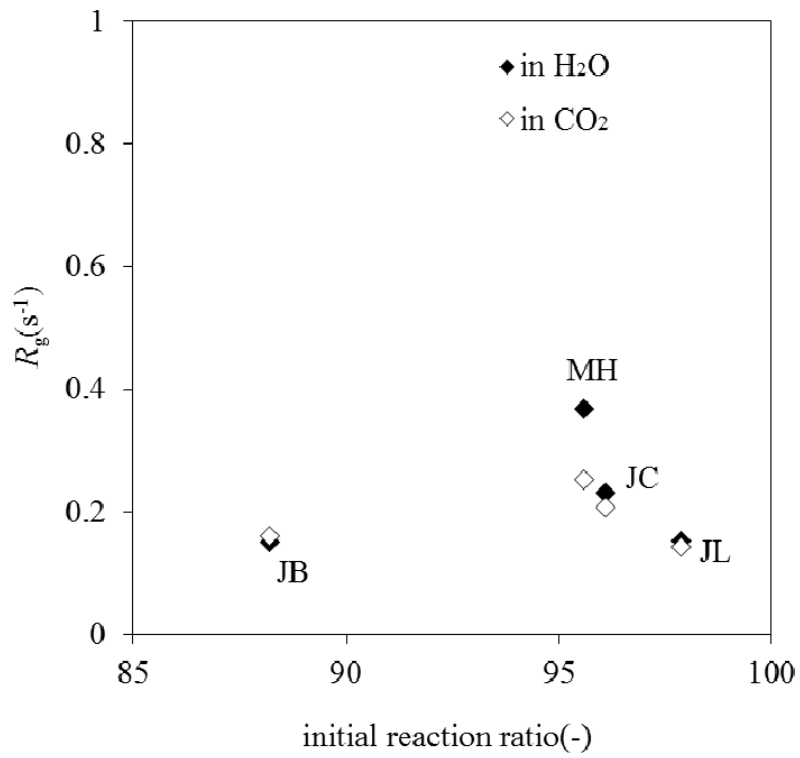


Fig. 3-16 Relationship between the initial reaction ratio of char and the gasification reaction rate of char (R_g) ($X=0$, 1000°C , and $P_g=0.2$ MPa); dashed lines were drawn by connecting the experimental data for each type

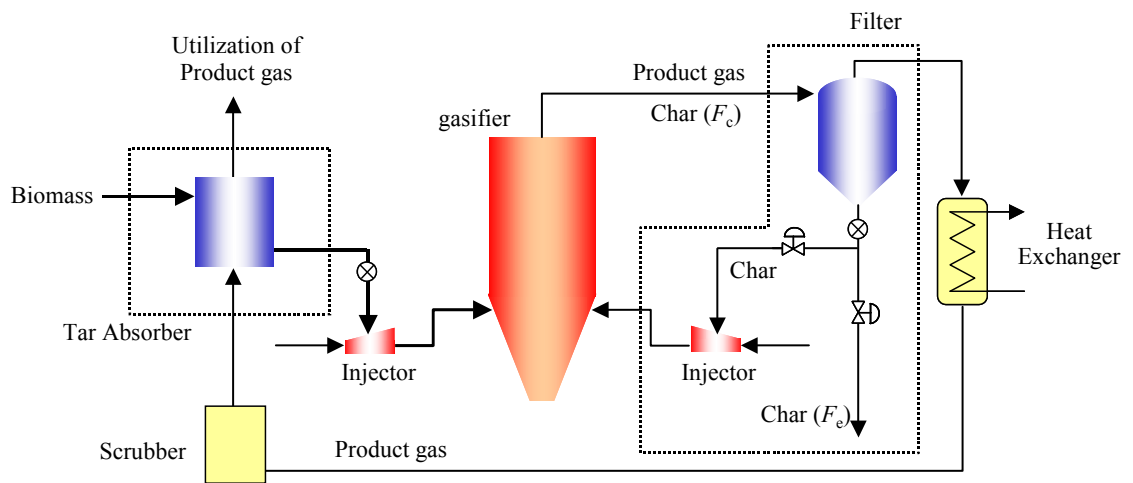


Fig. 3-17 Char recycle system and continuous tar absorber combined with biomass feeding devices

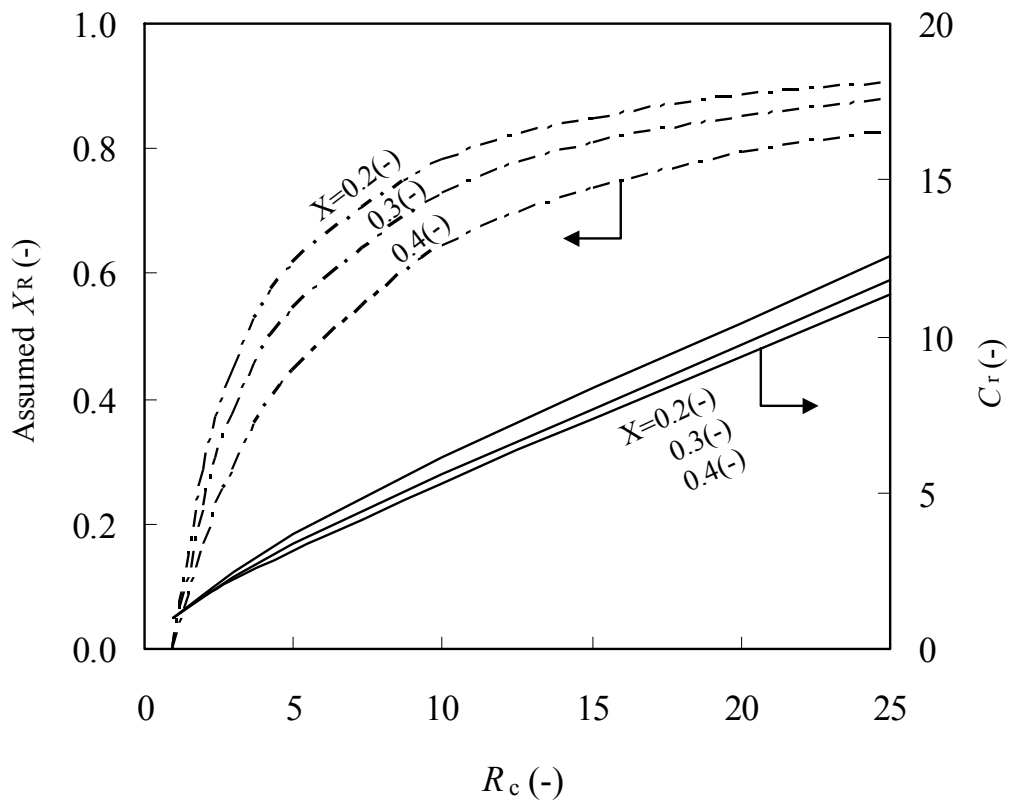


Fig. 3-18 Assumed gasification reaction ratio of char by recycling to the gasifier (X_R) and relative char concentration (C_r) in the product gas with char recycling.

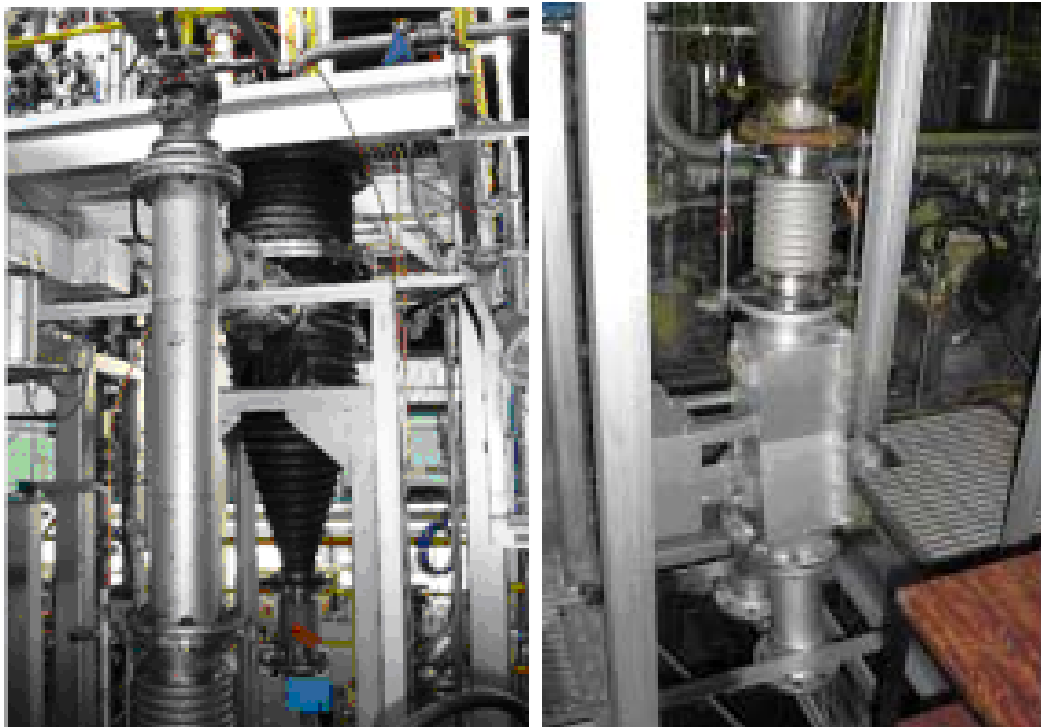


Fig. 3-19 Photos of installed filter casing and branched damper
at the pilot plant

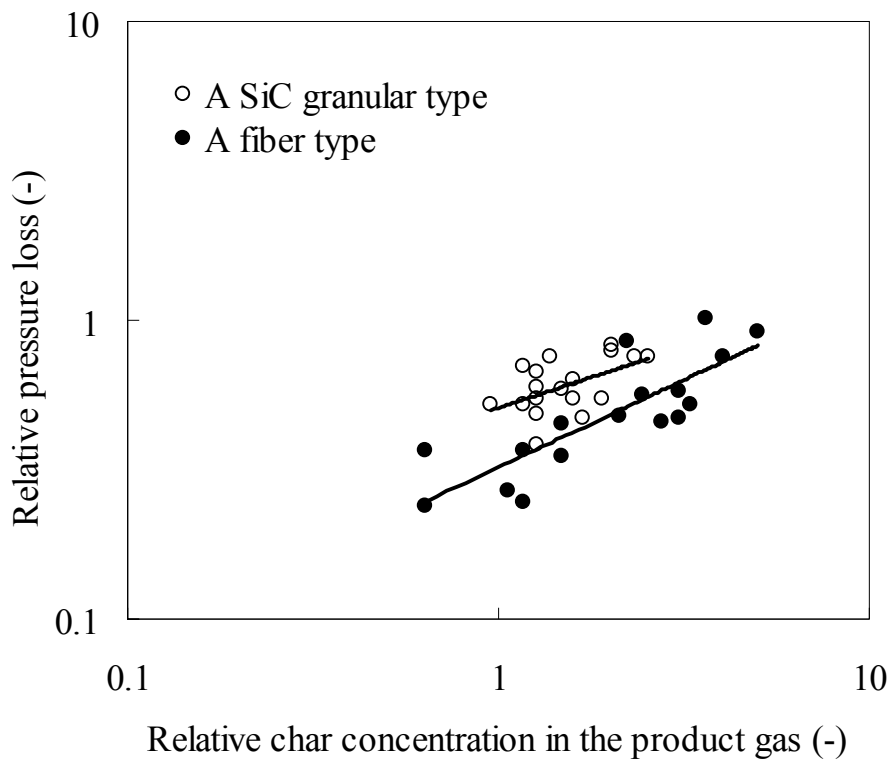


Fig. 3-20 Comparison of pressure loss between SiC granular and fiber type filters

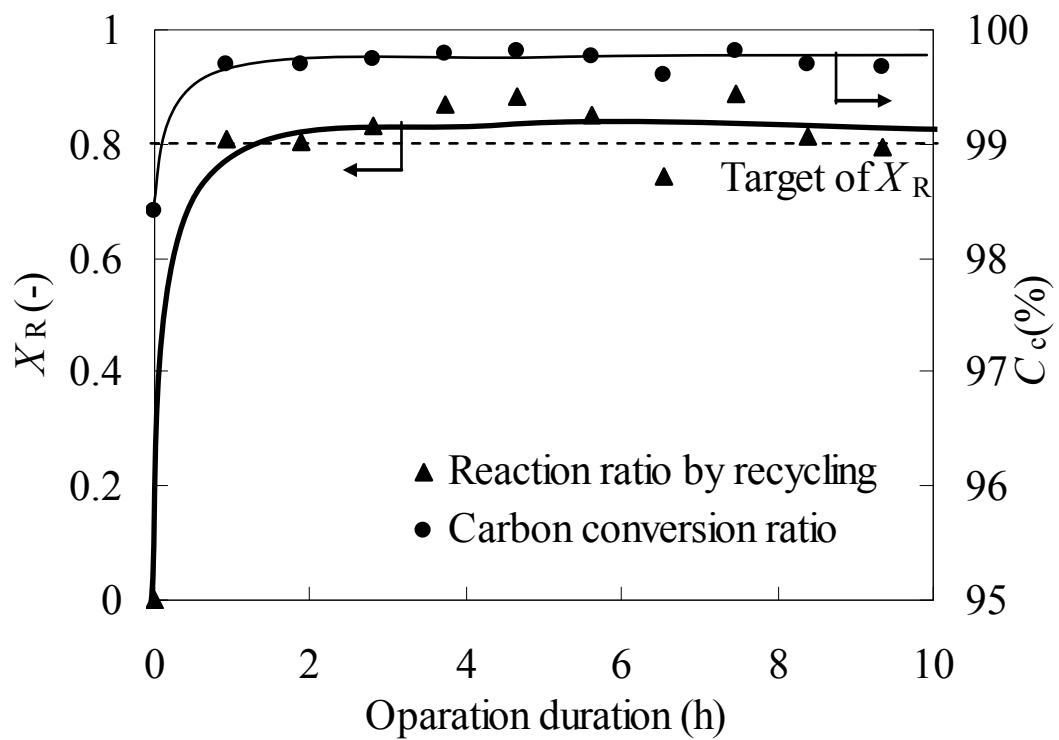


Fig. 3-21 Test results for gasification reaction ratio of char by recycling to the gasifier (X_R) and carbon conversion ratio (C_c) of Japanese cedar

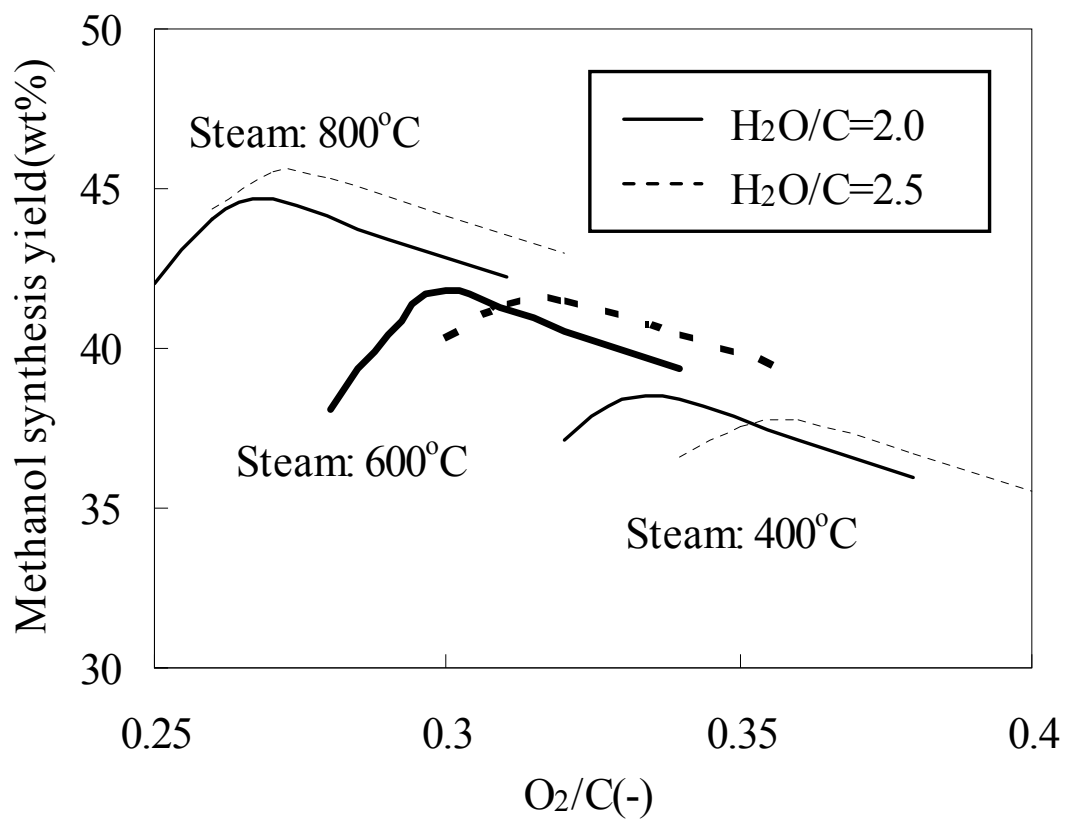


Fig. 3-22 Calculated synthesis yield of methanol for the commercial scale
(Biomass: Japanese Cedar)

4. 放射性物質汚染地域有効活用によるバイオマス原料確保及び発電事業可能性に関する基礎検討

緒言でも述べた通り、バイオマスガス化プロセスについて技術側の実用化の目途は得られたとしても、バイオマス発電事業成立には、一般的に 100t/日以上のプラント規模が必要であり、バイオマスを多量に確保する必要があるものの、特に日本ではバイオマスの確保が困難である。また、プラントの出力である液体燃料や電力を高付加価値に利用する事業が成立しないとバイオマスガス化プロセスの実用化は期待できない。

また、放射性物質汚染地域での農業生産再開に向けた農地有効活用についても、喫緊の課題となっている。

そこで、本章では、放射性物質汚染地域にて高い成長速度を持つエリアンサスを栽培することを想定し、最も重要となるガス化時の Cs 挙動を把握した。また、5章のケーススタディに向けたベース検討として、通常地域でエリアンサスを栽培した際の経済性試算を実施した。

4.1 放射性物質汚染地域の背景及び取組

2011年3月11日に起こった東日本大震災に伴う福島第一原子力発電所事故により大気中に放出された放射性物質は風により運ばれ、降雨等により広範囲に海面や地表面へ降下し広範囲の森林、土壌が汚染される結果となった。放射能の汚染地域は、福島県を中心に栃木県、群馬県まで広がっている^[18]。特にセシウム (Cs) は広範囲で汚染が報告されており、¹³⁴Cs の半減期は約 2 年と比較的短期であるものの、¹³⁷Cs の半減期が約 30.2 年と長いことから、その危険性が憂慮される。累積で 100mSv を被曝すると、がんのリスクが高まるとされており^[19-20]、このような地域は福島第一原子力発電所から、避難の区切りとなった半径 20km の地域に広がっている。

放射性物質に汚染された廃棄物処理が緊急の課題であり、既存の法制度では対応できないため、「平成 23 年 3 月 11 日に発生した東北地方太平洋沖地震に伴う原子力発電所の事故により放出された放射性物質による環境の汚染への

対処に関する特別措置法」が制定され、国、地方自治体、東京電力が講ずるべき措置が定められた。汚染された廃棄物の管理については、廃棄物が特別な管理が必要な程度に汚染されている恐れがある地域を「汚染廃棄物対策地域」として指定し、この範囲については国が直轄で廃棄物の収集、運搬、保管、処分を行うこととされた。また、それ以外の地域についても、放射性物質による汚染状態が一定の基準を超えるものは、指定廃棄物として、国が収集、運搬、保管、処分を行うこととされた^[21]。その後、廃棄物処理をはじめとした様々な取組が行われてきた。

まず、放射性物質汚染水処理については重要かつ喫緊の問題であり、非常に多くの研究がなされてきた。汚染水は 2014 年時点でも増え続けており、森林を切り開いて 1 基約 1,000 トンのタンクが約 2 日に 1 つ増設されている状況である。また、原子力発電所サイトは汚染水タンクと汚染土壌の入ったフレコンパックで一杯になっている。これらからの漏えいの問題も抱えており、最も大きな課題の一つである^[22]。

汚染水中の放射性物質を効果的に除去すべく、ゼオライト^[23-27]、ゼオライトを担持した不織布^[28]、セラミック^[29]、無機吸着剤^[30]、不溶性フェロシアン化合物^[31]、共役吸着材^[32]、無機イオン交換体^[33-34]、バーミキュライト^[35]といった無機材料や、木炭・活性炭^[36-40]等、様々な材料を用いた取組が継続されている。また、これら材料微粒子の分離手法^[37]、ろ過による濃縮方法^[41]、放射線グラフト重合装置を用いたリンモリブデン酸アンモニウムを担持した吸着材^[42]が開発されており、懸命な汚染水処理が継続されている。

次に、放射性 Cs を含む廃棄物や土壌を安全に処分・管理するための研究も重要な課題であり、数多くの研究がなされてきた。超高密コンクリートを初めとしたコンクリート材料の開発^[43-47]や、災害廃棄物のコンクリート瓦礫の再利用^[48]、底面遮水に用いる地盤材料の開発^[49]、安定化した放射性 Cs 付着飛灰の埋設処理^[50]等の技術開発が行われている。

さらに、放射性物質汚染地域への住民の早期帰還のため、土壌洗浄や汚染土壌洗浄に関する取組も多く行われてきた。特に農地は、農業生産をやめると荒地となって回復困難となるため、継続利用が重要であり^[51]、早期の除染が望まれている。

このため、各地で除染作業が進められているが、独立法人産業技術総合研究所の解析によると、農業地の除染費用は地表面から 5cm の土壌除去、客土に加え、減容化、中間貯蔵施設コストが加わると 5,447 万円/ha にも上ると試算されている^[52]。また、客土作業の省略や、表層部分を地中へ埋める天地返し等のコスト低減も検討されているが、全ての除染作業を行っても低減率は 50% 前後にとどまるため、作業工程を省略すると除染効果がさらに低下する^[52]。

除染手法として、環境中で難溶化した放射性 Cs を酸などにて化学的に溶出させる方法^[53]、Cs を溶出させる薬剤と超音波による表面剥離手法の組合せで最大 90% の土壌中 Cs を溶出させる方法^[54]、Fe-nCa を用いた乾式迅速除染技術^[55]、また、表土を剥ぎ取る際に Cs を効果的に除去するため、ポリオンと粘土を組み合わせて Cs を固定する手法^[56]等の開発が進められている。

また、除去した汚染土壌を減容化するため、研磨、分離することにより汚染土壌を 50% 以下に減容化する方法^[57]、放射能濃度が高い細粒分を分離して脱水する手法（80% 程度の減容化を達成）^[58]、土壌熱処理により Cs を昇華処理する方法^[59]、除去した土壌をスクラビングとフローテーション処理による Cs 分離法（放射性 Cs 除去率を、分級処理のみで 58~87% から、83~95% に向上）^[60,61]等が報告されている。

しかしながら、土壌の表面 2.5~3cm に存在する^[62-63]放射性 Cs を全て除去するとなると、福島、宮城、山形、栃木、群馬の各県で処理が必要な量は、東京ドーム 32 杯分（数千万 m³）にのぼると試算されており^[18]、全域の除染はほぼ不可能であるとともに、仮に除染、減容化できたとしても膨大な量の汚染土壌を保管・処理する必要がある。

また、農業生産には広い土地が必要なのは明らかであり、除染費用は高額となるだけでなく、仮に除染して安全な放射性物質汚染レベルとなったとしても風評被害により生産した農作物が売れない懸念も残る。このため、放射能レベルが低下し、農業生産を開始するまでの代替手段による農地の早期有効活用が望まれている。

そこで、除染だけに頼るのではなく、これらの農地を活用して高い成長速度を持つエネルギー作物を栽培することで、バイオマスを確保するとともに、売電事業により生産者、事業者の利益を確保することが有効であると考えた。

4.2 想定モデル

(1) エネルギー利用の取組

放射性物質汚染地域での廃木材等の放射性物質汚染廃棄物のエネルギー利用については、既に様々な取組みがなされている。

燃焼利用では、飯舘村での燃焼による利用の試みが挙げられる^[121]。固定床式の焼却装置を設けて、排ガス中に消石灰、活性炭を投入することで Cs は固相に濃縮され、バグフィルタ通過後には 1.31Bq/m^3 と原子炉周辺監視区域外の空气中濃度限度 (50Bq/m^3) に対し十分に低いレベルとなった。さらに精密な HEPA フィルタ通過させると Cs は不検出となった。バイオマスを燃焼処理し、バイオマスボイラとして利用できれば売電することが可能となる。また、バイオマスを既存の石炭焚ボイラに少量ずつ混合させる検討もなされている^[122]。しかしながら、チェルノブイリにおいて、流動層ボイラで放射能物質の除去試験が実施され、Cs はバグフィルタまでで 99.5% 捕捉できたことが報告されているが、残り 0.5% は大気中に飛散する可能性があるとされている^[123]。

他の焼却炉の取組としては、燃焼炉中の Cs 存在形態の同定^[124]や、Ca 濃度と Cs 挙動の関係を調査^[125]を目的とした基礎試験や、 $400\sim 600^\circ\text{C}$ の比較的低温でカオリナイトを用いて Cs を安定化させる取組^[126]が行われてきた。また、以上の挙動を実際のごみ焼却炉形状を Cs 化合物の反応、凝縮、付着をモデル化して DEM を用いて数値計算する手法の開発^[127]が行われている。

ただ、被災地における燃焼処理設備では、発電機が実装されていない場合が多く、廃棄物処理という意味合いが強い^[128]。同様に廃棄物処理ではメタン発酵の適用も行われているが^[129-132]、小規模であり、同様に汚染土壌や廃棄物処理の意味合いが強い。

また、ガス化プロセスに近い形態として、同様にキルンによる炭化利用も検討されているが、運転温度が 750°C 程度でタール発生量が多く定期的にメンテナンスが必要となるため、タールを除去するためには、追加燃焼による $1,100^\circ\text{C}$ の高温熱分解装置が必要となる^[133]。このため、同様に Cs が気相に移行する懸念がある^[134]。また、本報告では木質バイオマスのみしか検討がなさ

れておらず、草系であるエリアンサスの検討はなされていない。

従って、本研究で取り組んでいるガス化炉とガスエンジン発電^[119]を組み合わせたプロセスが有効であると考えられる。ガス化炉は、キルンに比べて運転温度が 850°C程度と高く、プロセスとして有効と考えられる。また、電力を生産することで、老朽火力発電の代替手段となるとともに、発電は送電線で外部へ供給可能となる。液体燃料では Cs 汚染の風評被害が想定される。

まず、放射性物質汚染地域でのバイオマス確保における課題として、ガス化時のエリアンサス等、草本類の Cs 挙動はわかっていないことから、基礎試験及び平衡計算によって検証した。

(2) 想定したモデル

本研究で想定するバイオマスガス化発電プラントのプロセスフローを Fig. 4-1 に示す。Fig. 4-1 は Fig. 4-2 の基礎試験装置との対比のため、ガス化炉以降のプロセスを示している。

放射性物質汚染地域においてエリアンサスを栽培し、ガス化発電プラントへ受け入れ、エリアンサスは乾燥、必要に応じ粗粉碎処理を行う。バイオマスの乾燥にはプロセス排熱を用いる。その後、ホッパに一時貯蔵し、ガス化炉へ定量供給する。ガス化炉は、前述のとおり流動層方式である。粉碎が不要であるため、所内動力が抑制でき、粉碎時に発生する Cs を含む微粉の飛散の問題も少ない。ただし、それでも粗粉碎や乾燥時には Cs を吸着した微粉^[135]が発生する可能性があり、フィルタで系外への放出は防げるものの^[136]、長期運用時にはフィルタの廃棄が問題となる可能性がある^[137]。このため、供給系を工夫し、なるべく粉碎を行わないプロセスの導入が望ましい。

ガス化炉の運用温度は約 850°Cであり、流動材である珪砂の熱容量により炉内温度が一定に保たれ、局所的な高温場の形成を抑制できるために、安定な Cs の形態の中で最も沸点が低い CsOH の沸点 (990°C) よりも低い温度に炉内温度全体を保つことが可能である。このため、他のガス化プロセスでは発生する局所的な高温場での Cs の気相への移行を抑制することが可能である。圧力は設備を簡略化できる常圧とした。ガス化剤は、ガス化炉出口の AH (Air

Heater : ガス／ガス熱交換器) で 300～500℃に加熱した空気を用いる。高温とするほど効率は良いものの、生成ガスと空気との熱交換となり、500℃を超えると熱交換器のサイズが大きくなりすぎる。また、空気ダクトも大きくなり経済的ではない。空気比は 0.3～0.4 程度で炉下部から流動媒体として供給することでガス化温度は約 850℃に保たれる。除塵設備はバグフィルタを設置した。バグフィルタは集塵性能が高く^[136]、捕集粒径は 0.1 μm と言われている^[123]。AH は高温と低温の 2 か所に分けて設置し、排ガス温度がバグフィルタの適正運転温度 (150～400℃) となるように調整する。その後はジェットスクラバを設置することとした。ガスエンジンでは入口ガス温度が低い方が、生成ガスの体積が小さいことから多くの吸気が可能であり、エンジン効率が高くなる^[138]、このため、スクラバにより、室温まで冷却する方法が有効である。

4.3 ガス化プロセスにおける Cs 挙動検証方法

4.3.1 Cs 挙動把握のための基礎試験方法

(1) 基礎試験サンプル

試料は、前述の条件で栽培したエリアンサスを用いた^[119]。性状分析結果を Table 4-1 に示す。エリアンサスは灰分が 3.5%と一般的な草本類 (10%前後)^[67]に比べ少なく、発生する廃棄物量が少ない。また、冬季に立毛乾燥状態で収穫するために水分が草本類としては 30～50%以下と少なく^[119]、十分廃熱で乾燥可能であることから、プラント効率も高いと考えられる。微量成分としては、草系であるエリアンサスは Cl を 0.27%含んでいる。また、参照として一般的な木質バイオマスであるスギも燃焼条件にて試験を行った。

1mm 以下に粉碎した約 5g のエリアンサス試料に Cs 単体として 50mg の非放射性 Cs₂CO₃ を含む水溶液 1ml を滴下しエリアンサス中の Cs 重量濃度を 1.0%とした。本来は、エリアンサスに含まれる放射性 Cs の挙動を直接分析すべきであるが、本研究で用いたエリアンサス中の放射性 Cs 濃度は約 10⁻⁹mg/g と非常に低濃度であり^[119]、基礎試験のサンプル量 5g のエリアンサスに含ま

れる Cs を全量回収しても高々 5×10^{-9} mg と極微量で、ICP-MS（検出限界：0.01mg/l 程度）では検出できない。

そこで、0.01%オーダの移行率を評価できるように非放射性 Cs を加えた。以降の基礎試験結果の Cs 濃度は、ほぼ全量が非放射性 Cs と考えてよい。酸分解で 0.05l の水溶液を得るとして、50mg の Cs を添加すれば、移行率 0.01% として、 $50\text{mg} \times 0.01\% \div 0.05\text{l} = 0.1\text{mg/l}$ となり、検出限界（0.01mg/l）の 10 倍の濃度が確保できる。

Cs 形態として、 Cs_2CO_3 、CsOH、CsCl、 CsNO_3 、 Cs_2SO_4 のうち、以下の理由から Cs_2CO_3 を選定した。ただし、④については、実際に広域の Cs_2CO_3 濃度を計測した報告ではなく、実際には様々な形態で存在すると考えられるため、主に①～③の理由で選定した。

- ① CO_2 はガス化時にバイオマス種類に関わらず多量にガス相に存在する上に、 Cs_2CO_3 は 610°C で熱分解するため^[140]、評価に影響が小さいことが挙げられる。
- ② 後述のとおり、Cs の高温での平衡には、N、Cl が強く関係する。また、S についてもバイオマス灰分固有の物質であり、平衡に影響を与える可能性がある。
- ③ CsOH は強アルカリ性であり、バイオマスのガス化反応特性に影響を与える可能性がある。
- ④ 原子炉から放出された Cs は大気中で即座に酸化され、空気中の水分と反応して水酸化物となり、最終的に空気中の二酸化炭素と容易に反応し、炭酸塩になって存在しているものと考えられている^[139]。

(2) 基礎試験方法

基礎試験装置を Fig. 4-2 に示す。石英管（直径 200mm×1,000mm）を 3 ブロックで個別に温度制御可能な電気ヒータ内に設置した。

第 1 ブロックに、サンプルを磁性皿（25mm×40mm）6 皿にほぼ均等に分け（0.81～1.47g）、 850°C のブロックの中央部に幅方向に 2 皿、出口方向に 3

皿で 2 皿×3 皿として設置し、ヒータ制御温度を 850℃とした。また、6 皿のうち 1 皿の代表サンプル中に K 型熱電対を外部より挿入して温度を計測した。本試験方法では、これまでサンプル間の温度分布は 10℃以内となることが示されており、昇温速度が遅く、ガス量及び反応炉が十分大きいため、加熱の不均一性や、燃料生成ガスとサンプルとの反応は無視できると考えられる。このため、サンプル温度は、代表サンプルのみを計測した。

石英管の第 2 ブロックは平均 525℃で制御し、熱交換器（約 500℃）を模擬した。

石英管の第 3 ブロックは 200℃で制御した。この石英管の両端部にテフロンチューブを取り付け、流通系管状炉とした。管状炉の出口に集塵・冷却用のシリカウールを詰めたインピンジャーを接続し、このインピンジャーにリボンヒータを巻き付け、設定温度を 150℃とした。石英管の第 3 ブロックとインピンジャーで回収した Cs は、実プロセスの集塵器で捕集される Cs に該当する。

シリカウールを詰めたインピンジャーの下流に、各々ヘキサン、1+1 アセトンの吸収液が入ったインピンジャーを設置した。吸収液は常温とし、シリカウールを詰めたインピンジャー（150℃）を通過したガス相に存在する Cs を冷却、捕集した。この吸収液の部分はスクラバによる Cs 吸収に該当する。

1+1 アセトンが入ったインピンジャーの下流には流量計と酸素濃度計を設置した。燃焼条件では空気、ガス化模擬条件では N₂ を、流量計が 0.6L/min となるように供給した。発電プロセスは空気比 0.4 程度でガス化を行うが、本基礎試験装置では昇温速度が遅く、空気比 0.4 でのガス化プロセスは完全に模擬できない。一方、ガス化剤を N₂ としても熱分解ガスにより系内は還元雰囲気には保たれることから、ガス化を模擬した一次検討ができるものと考えられる。

燃焼条件では、燃焼に十分な酸素が系内に存在するように空気比 1.7 程度で設定した。ガス化模擬条件の場合には、燃焼条件の空気と同量の N₂ を通ガスし、系内のガスが全て置換されて酸素濃度計の表示がゼロとなった後、電気炉に通電して加熱を開始した。

燃焼条件、ガス化模擬条件とも昇温時間は 4℃/min とし、サンプル温度が 850℃となったところで、電気炉のスイッチを切った。温度が 200℃以下となった後、電気炉を開放してさらに放冷し、サンプルを取り出した。そして、石

英管が 60°C以下になった後、各部の付着物をアセトンにより回収した。

各部で回収された灰は、JIS-M8815 に従い、酸分解により溶液化後、ICP-MS (ICPM-8500、SHIMADZU) によって Cs 濃度を分析した。サンプルの充填位置の違いによる揮発状態への影響を抑制するため、揮発性物質は 6 つの磁性皿各々について分析したうえで平均値を算出した。

4.3.2 平衡計算による検証方法

基礎試験結果における Cs の存在形態や気相中の存在割合を考察するために平衡計算を行った。Cs は非放射性物質とした。基礎試験条件に合わせて、添加した Cs と灰分を含むバイオマス組成、および通気ガス組成をインプット条件とした。平衡計算には汎用コード MALT2 を使用し、本システム内に存在する全ての化学種から合成される可能性のある化合物と濃度を、化学ポテンシャルの最小値として求めた。温度条件は、基礎試験炉各部設定温度 (150°C、500°C、850°C) を含め、150~1,000°C の 5 条件で計算した。

また、基礎試験は N₂ 雰囲気で行っており、実際のガス化プロセスを厳密に模擬できるとは言えない。そこで、実際のガス化プロセスでの挙動を予測するため、代表的なガス化条件である、ガス化剤として空気比 0.4 相当の空気を供給した場合の平衡計算を実施した。基礎試験では空気比 1.7 相当での空気量あるいは N₂ 量のガス化剤を供給しており、平衡計算結果の分圧は約 4 倍となることに留意が必要である。

4.4 ガス化プロセスでの Cs 挙動検証結果

4.4.1 基礎試験結果

Cs 挙動基礎試験結果を Table 4-2 に示す。磁性皿の残渣 (Residue in plate) から 88.2~99.6%と大部分の Cs が回収され、外熱式キルンを用いた既往の研究 (ガス化模擬条件で 88.8~94.9%) とほぼ同量の回収率であった^[133]。既往の研究は放射性 Cs を使用しているが、外熱式でガス化剤を使用しておらず、

温度条件も 750~900℃であり本試験と条件は同じである。このことから、ガス化模擬条件では 850℃では大部分の Cs はガス相に揮散せずに固体に残存することが示された。また、吸収液も含めるとほぼ 100%の Cs が回収され、後流までキャリーオーバーしたダストに含まれる Cs も、水洗にて除去できることが示された。

既往の研究では、電気炉は全てキルンの温度を模擬した試験とし^[133]、燃焼条件とガス化条件で比較を行った結果、下流側で回収される Cs は 5%以下で本研究と近い結果であった。一方、燃焼条件では灰や炭以外の形態で、ガス化炉の炉壁で Cs が 1.8~6.5%回収された。このことは、いったんガス相へ移行した Cs が炉の耐火材等に吸着する可能性を示している。ガス化条件では、ガス化炉壁への付着は見られなかったとしている。

一方、燃焼条件にて吸収液で回収された Cs が 0.5%となり、既往の研究で、バグフィルタまでで回収された Cs の割合が 99.5%^[123]であったことと同様の結果が得られた。既往の研究では上流側の詳細回収条件は示されていない。

気相に移行した Cs は、燃焼条件では 500℃設定部 (Furnace wall (500℃))、200℃設定部 (Furnace wall (200℃))、シリカウール、吸収液を合計すると、エアアンサスでは 11.8%となり、スギ (3.1%) の約 4 倍となったのに対し、熱分解条件 (ガス化模擬条件) では 0.4%以下となり、Cs の気相への移行が大幅に減少したことが示された。

ここで、Table 4-3 にサンプルの試験前後の重量差からサンプルの揮発分量を算出した結果を示す。ガス化模擬条件では揮発性物質重量は 27.8%と低かった。このため、バイオマス中の Cs が炭素構造中に取り込まれ、Cs の気相への移行が阻害されている可能性がある。しかし、本試験での Cs は外部から添加したものであり、影響は小さいものと考えられる。

なお、6 皿の磁性皿の各々の揮発性物質重量は 25.8~32.6%とばらついたが、初期サンプル重量との相関はなく、サンプル充填状態によるばらつきによるものではないことが示された。炉内の流速も 0.1cm/s 以下であり、微粉の飛散もないものと考えられる。

以上の議論から、ガス化模擬条件では、燃焼利用時に比べ、Cs が気相に移行することによる後流への飛散が抑制できることが示された。

4.4.2 平衡計算による検証結果

(1) 基礎試験の再現計算結果

各プロセスにおける気相中の Cs 化合物分圧に関する平衡計算結果を Fig. 4-3 に示す。燃焼模擬条件では、ガス化炉温度 (850°C) では CsCl が支配的であるが、500°C では CsNO₃ が支配的となり、低温ほど CsNO₃ の存在割合が増加することが示された。一方、ガス化模擬条件では全ての温度で CsCl が支配的であることが示唆された。N は還元雰囲気では NH₃ の形態で存在するため、CsNO₃ は生成しないためと考えられる。

CsCl は沸点が 1,295°C と代表的な Cs の形態 (Cs、CsCl、CsNO₃、CsOH、CsF、Cs₂SO₄、CsCO₃) の中で最も沸点が高く、冷却した際に速やかに固相に移行するものと考えられる。ガス化模擬条件で熱天秤 (TG) を用いた既往の研究^[143]では CsCl が 800°C から揮散する同様の傾向が報告されており、より高温 (>1,000°C) では Cs₂CO₃ が揮散することが示されている。

ガス化炉温度条件 (850°C) では、燃焼模擬条件、ガス化模擬条件ともに、エリアンサスのほうがスギよりも Cs 分圧が高かった。草類では原料中に Cl が含まれており、エリアンサスでも 0.27% が存在しているのに対し、木質バイオマスであるスギは Cl 含有量が非常に少ないためと考えられる。よって、草系バイオマスであるエリアンサスは 850°C では、木質バイオマスより Cs が気相に移行しやすいと言える。

一方、後流機器を模擬した 500°C 条件では、エリアンサスは燃焼模擬条件において 500°C でも約 90% の Cs が CsNO₃ として気相に存在するのに対し、ガス化模擬条件では Cs 化合物のガス相中分圧が低い (気相中に約 10% 程度) 結果となった。スギも傾向は同様であるが、CsNO₃ 分圧が低く、燃焼模擬条件とガス化条件で大きな差は見られなかった。原料中の窒素分が 0.41% とエリアンサス (0.72%) に比べて低いためと考えられる。

以上の結果により、エリアンサスを利用する場合には、特にガス化プロセスの適用が重要であることが裏付けられた。

(2) 実機ガス化プロセスの Cs 挙動予測結果

次にガス化条件を模擬した計算結果を Fig. 4-4 に示す。空気比 0.4 で空気を供給した場合でも、ガス化条件では CsCl が支配的であり、500°C 条件で Cs が高い分圧で気相へ存在する原因となる CsNO₃ は生成しないことが示された。また、500°C 条件では平衡状態の違いから、Cs 化合物の濃度は N₂ 条件に比べても低かった。このため、実際のガス化条件でも後流機器への Cs 飛散は防止できることが、平衡計算により示された。

ただし、本検討については、基礎試験はエリアンサスの育成条件は 1 条件のみであり、育成状況・場所によって Cl や N が増減するものと予想される。Cl 量はガス化時の Cs の気相への移行に影響する。後流機器への影響については、850°C 以下の領域では CsNO₃ が支配的となっており (Fig. 4-3)、酸化/還元条件の違いが後流機器への Cs 飛散を決める要因となっている。このため、Cl や N の変動は Cs の各部への分配に影響を与えることから、実際にプラント設計の際には、栽培条件や栽培年によるこれらの成分の違いを評価していくとともに、パイロットプラントでの検証が必要である。

4.5 バイオマス発電システム経済性試算

次に、まずは放射性物質汚染地域に関わる支出を考慮せずに、すなわち、通常の地域でエリアンサスを栽培し、100t/日のバイオマスガス化発電プラントを建設したことを想定した経済性について、2 章及び 3 章で構築したバイオマスガス化モデル、及びバイオマスチャーモデルを用い、一次検討を行った。

4.5.1 プラント条件検討

エリアンサスを用いた発電システムについて、100t/日規模プラントを想定し、プラント設計条件を検討した。

(1) プロセス検討条件

ガス時のガス化温度、冷ガス効率 (バイオマス入熱のうち生成ガスに転換する熱量)、排水量について、プロセス計算ソフト CHEMCAD を用いて算出した。

エリアンサスはガス化試験を行っていないため、2章、3章で構築したガス化モデルを用い、エリアンサスの元素分析、発熱量分析値からプロセス検討を実施した。ガス化モデルは、平衡計算からのシフト反応及びメタネーション反応の差異を考慮したモデルであり、エリアンサスにも適用は可能である。水分の重量割合は、乾燥後を想定し、燃料重量の 10%とした。

ガス化剤である空気温度条件は AH (Air Heater: ガス化炉後流の熱交換器) により加熱することを想定し、300°C、400°C、500°Cとした。

ガス化炉ヒートロスバイオマス入熱量に対して 2%とした。ヒートロスは、プラント規模が小さくなると、熱量に対する炉表面積が大きいため増加する。

チャーの炭素転換率は、3章の検討結果をもとに、チャーリサイクル前提で 99%とした。3章で述べたとおり、チャーリサイクル系を用いなければ廃棄物量は 5 倍に増加することとなる。

エンジン効率は 40%^[156]、所内動力は粉碎やスクラバ動力、ファン動力であり、ガス化発電の所内動力は 12~33%と報告されているが^[157]、33%の事例は溶融プロセスも含んでいる事例であることから、本研究ではバイオマス投入熱量に対し約 20%に当たると想定した。

(2) 経済性検討条件

収入はバイオマス発電での売電収入とした。発電量は前述のとおり、プロセス計算ソフト CHEMCAD を用いて検討した結果を用いた。水分は乾燥後を想定して 10%とした。プラント年間稼働率は 1 年間に約 1 か月の定検日を設けることを想定し 90%とした。

売電単価は 20 円/kWh とした。原子力発電の稼働が問題視される中で、電力を賄うため、老朽化した石油火力等がフル稼働している現状があり、発電単

価は石炭火力が 5～7 円/kWh に対し、老朽化した石油焚/天然ガス焚火力では、原油価格の高騰の影響もあって 15～20 円/kWh にも上る試算がある^[158]。このため、本プロセスは 20 円/kWh で売電したとしても、油/天然ガス火力並のコストで、CO₂を排出しない有効な発電手段となりうる。

支出については、以下を考慮した。

① エリアンサス栽培費用

エリアンサス栽培費用は 6 千円/t を想定した。エリアンサス栽培費用は公開データがないため、木質バイオマス利用時の費用が 5.4 千円/t^[145]を参考とした。エリアンサスの栽培にかかるコストが、ほぼ刈取り・収集・運搬のみからなる木質バイオマスに比べて高い可能性があるものの、非農地の栽培ではエリアンサスは施肥（肥料を与える）に比べ耕起（農地を耕す）のほうが効果は大きく、ある程度耕起すれば施肥を抑えても時間経過とともに収量が増加してくること^[159]、また、収穫も根本から刈り取るのみで多年生であることから、栽培の際に手間がかからないと考えられ、木質バイオマスと費用はほぼ同様と仮定し 6 千円/t とした。なお、この費用は刈取り、整地費用も含めている。

② 灰処理費用

灰処理については、減容化による保管コスト低減のため、一般的な熔融処理を行う費用を見込んだ。ただし、電力使用量が多いうえに、熔融処理により飛灰に Cs が濃縮されるため、熔融処理を止めた廃棄物焼却施設が多くある^[160]ため、熔融処理の際には、予め灰中 Cs 濃度を評価する必要がある。

③ 償却費(建設費)

建設費は、ガス化システムで 50～100 万円/kW との試算があることから、100 万円/kW とし約 40 億円と試算し^[145]、償却期間は 10 年とした。

④ その他費用

メンテナンス費用率は 2% (年間 8,000 万円)、人件費は運転員として 4 名とし、ユーティリティは所内動力に含み、管理費、税金は一般的な 10%として、人件費とメンテ費用に掛かることとした。

4.5.2 経済性検討結果

(1) プロセス計算結果

CHEMCAD を用いたプラント効率の試算結果を Fig. 4-5、Fig. 4-6 に示す。各条件での計算結果をプロットし、計算結果を結んでいる。バイオマス中の C (炭素) 量 (mol) に対するガス化剤中の O₂ 量 (mol) の指標である O₂/C を 0.32 以下とすれば、ガス化温度 850°C を保ちながら、冷ガス効率は 78% となることが示された。このため、発電端効率は 78%×40%=31% となる。

また、O₂/C 低減により、生成ガス中の H₂O 分圧が低下して飽和蒸気圧より低くなり、ジェットスクラバから排出される排水 (ドレン) 量も 0 にすることが可能であることが示された (Fig. 4-6)。バイオマス中の水素が H₂O ではなく H₂ となる割合が増加するためと考えられる。

乾燥への熱利用については、ガス化ガスが原料バイオマスの 78% の熱量を有しており、そのうち、発電分を除く 60% が廃熱となる。このため、1t のバイオマスで 50% が水分であるとする、エンジン廃熱量は Table 4-1 から $500\text{kg} \times 18,350\text{kJ/kg} \times 78\% \times 60\% = 4,293,900\text{kJ}$ となる。一方、50% 分の水分の潜熱は、 $500\text{kg} \times 2,257\text{kJ/kg} = 1,128,500\text{kJ}$ となる。このため、乾燥効率が 50% として、バイオマス水分が 50% であっても、プラント効率にはほぼ影響を与えないレベルである水分 10% 以下まで乾燥可能である。

また、基礎試験結果より、熱分解条件では Cs の 99.6% が磁性皿の残渣で回収されたことから、定期的にスクラバ水をガス化炉へ戻すことで、固形物へ Cs を濃縮することが可能である。

(2) プロセス検討にもとづく経済性検討結果

検討結果を Table 4-4 に示す。収入が支出を上回る結果となった。本ケースはバイオマス供給量を 100t/日で検討しており、プラント規模が小さくなると相対的に建設費が割高となるため^[16]、老朽化石油火力等の比較においても、バイオマスガス化発電事業が成立するには、20 円/kWh を想定して、最低限 100t/日程度の規模が必要となるものと考えられる。

4.6 まとめ

放射性 Cs 汚染地域を活用し、エリアンサス等のエネルギー作物栽培によるガス化プロセスに必要な 100t/日規模のバイオマス原料確保、およびガス化発電の実現性を検討するため、最も重要なポイントであるガス化時の Cs 挙動把握を行った。また、ガス化発電プロセスについて、放射性物質に由来するコスト増加要因を除いた、通常地域でのエリアンサス栽培を想定した経済性試算を行い、以下の結果を得た。

基礎ガス化試験の結果、エリアンサスを用いる場合、燃焼処理では 500°C でも分圧が高い CsNO₃ がガス化（還元）状態では分圧が低いため、後流機器への Cs 飛散が低減される可能性が示唆された。また、空気比 0.4 の実際のガス化条件でも Cs 飛散が低減されることが平衡計算により示された。ただし、実機設計に当たっては、プラント設置場所でのエリアンサスの性状の事前評価及びパイロット試験での Cs 配分の事前検証が必要である。

また、2 章、3 章の結果に基づいたプロセス検討により、放射性物質を含んだ排水を排出しないバイオマスガス化発電プロセスが可能であることが示された。

プロセス検討結果から得られた発電効率を用いて、バイオマスガス化発電プロセスについて経済性試算を行ったところ、放射性物質による悪影響を考慮しなければ、20 円/kWh を想定すると、100t/日規模で収入が支出を上回ることが示され、エリアンサス栽培によるガス化発電事業の有効性が示唆された。

Table 4-1 Fuel property of biomass samples*

		<i>Erianthus</i>	Japanese Cedar
HHV**	kJ/kg	18,350	18,600
Moisture	wt%	4.77	27.7
Ash	wt%	3.50	1.91
C	wt%	47.2	54.6
H	wt%	6.10	5.75
O(dif.)	wt%	40.4	37.0
N	wt%	0.72	0.41
S	wt%	0.43	<0.01
Cl	wt%	0.27	<0.01
K	wt%	1.1	<0.01
Ca	wt%	0.30	0.29

*Dry basis except for moisture

**HHV...High Heat Value

Table 4-2 Fundamental test result

	1	2	3
Biomass	J. Cedar	<i>Erianthus</i>	<i>Erianthus</i>
Input gas	Air	Air	N ₂
Input gas rate	0.6L/min	0.6L/min	0.6L/min
O ₂ conc.	21%	21%	0%
Temperature	850°C	850°C	850°C
Heating rate	4°C/min	4°C/min	4°C/min
Cs recovery rate			
Residue in plate	96.9%	88.2%	99.6%
Furnace wall (500°C)	1.3%	7.6%	0.31%
Furnace wall (200°C)~Silica wool	1.1%	3.7%	0.04%
Absorbent	0.7%	0.5%	0.01%
Sum	100.0%	100.0%	99.96%

Table 4-3 Amount of weight loss of *Erianthus* sample after the test

	Sample weight	Percentage
before test	5.74g	100%
after test	4.15g	72.2%
volatile matter (dif.)	1.60g	27.8%

Table 4-4 Economy test calculation result

Income		k yen/year	749,890
Condition	Biomass	ton/day	100
	Generation eff.(net)	%	31
	LHV	kJ/kg	16,720
	In-house power	%	20
	Power generation	MWh/day	104
	Unit price	yen/kWh	20
	Cost		k yen/year
Biomass	Unit price	k yen/t	6
	Total cost	k yen/year	219,000
Ash treatment	Ash content	wt%	3.5
	Unit price	k yen/t	10
	Total cost	k yen/year	12,780
Depreciation	Construction cost	M yen	4,000
	Period	Year	10
	Total cost	k yen/year	400,000
Maintenance	Percentage	%	2
	Total cost	k yen/year	80,000
Salary	Laborer	number	4
	Total cost	k yen/year	24,000
Utility	Included in In-house power	k yen/year	0
Control cost/Tax	(Salary + maintenance) × 10%	k yen/year	10,400

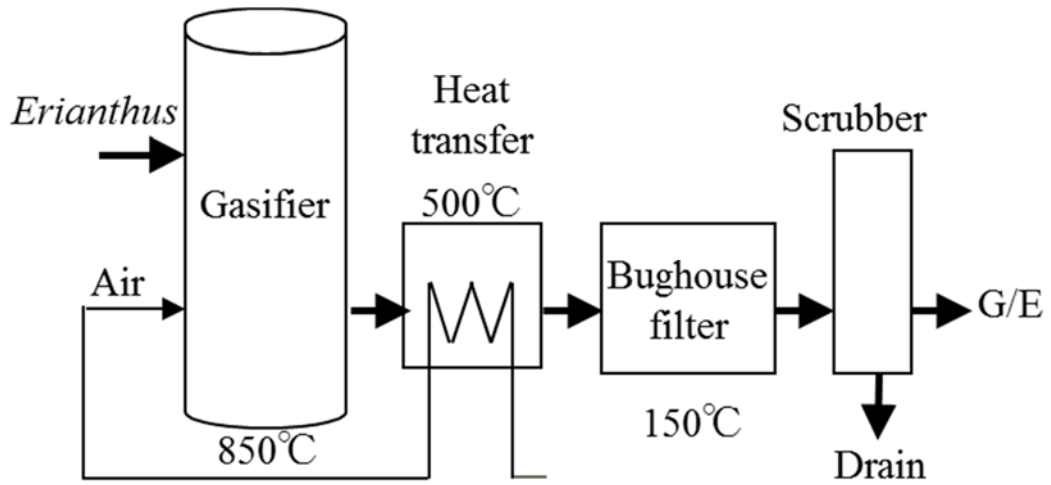


Fig. 4-1 Schematic diagram of biomass gasification and G/E system

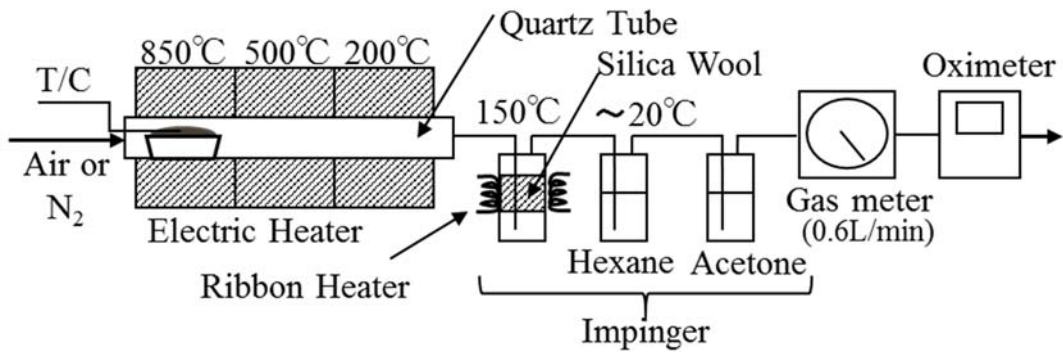


Fig. 4-2 Schematic diagram of fundamental test rig for Cs distribution in biomass gasification system

※T/C…Thermo couple

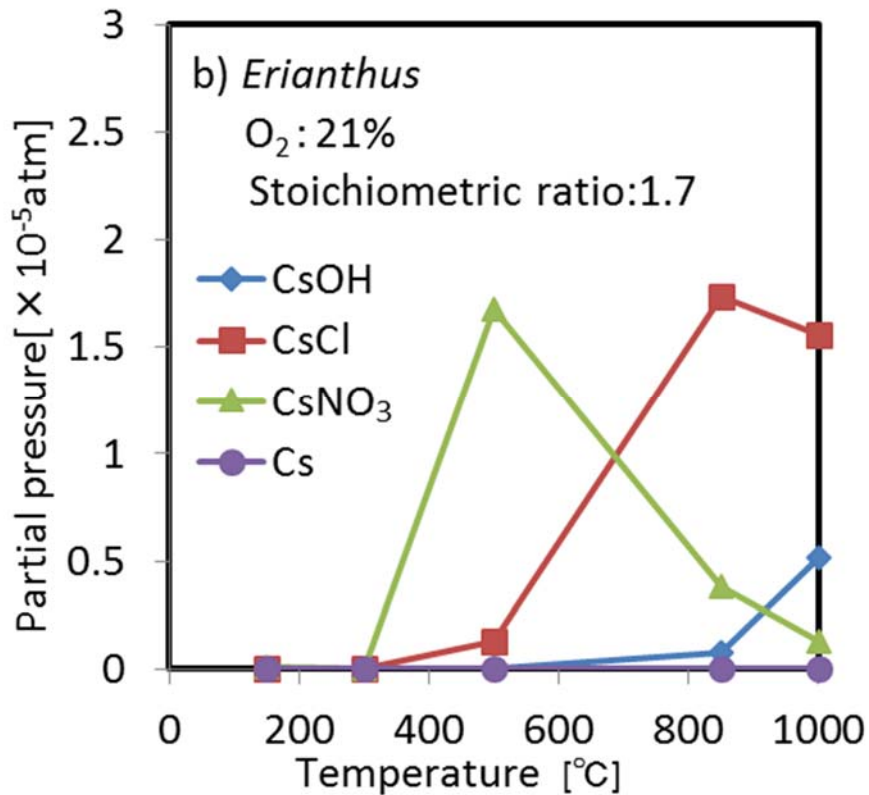
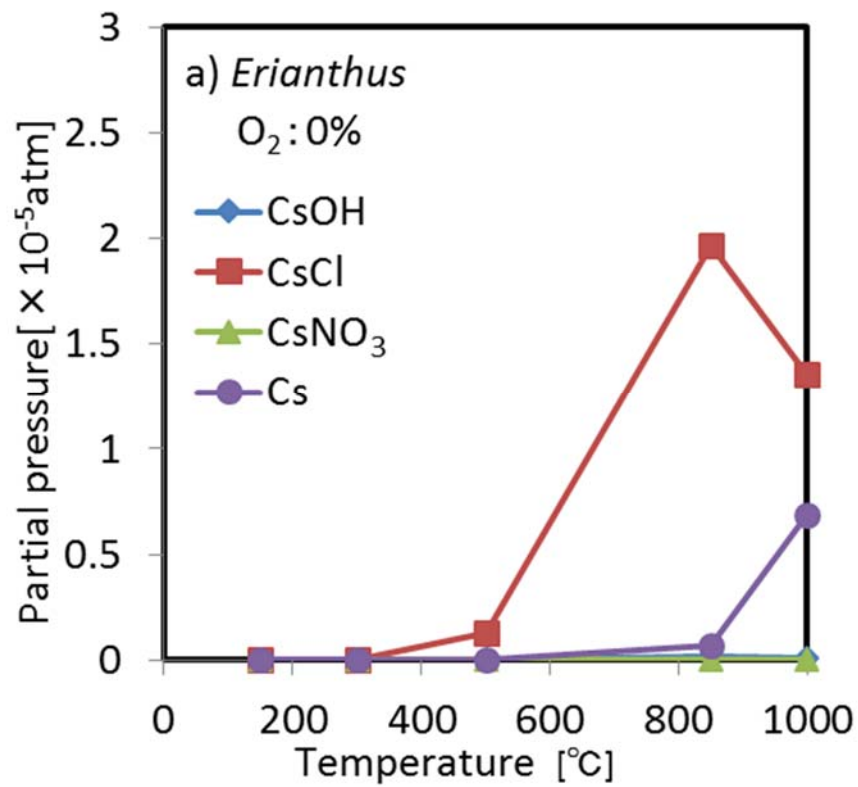


Fig. 4-3(1) Partial pressure of each Cs components in each biomass

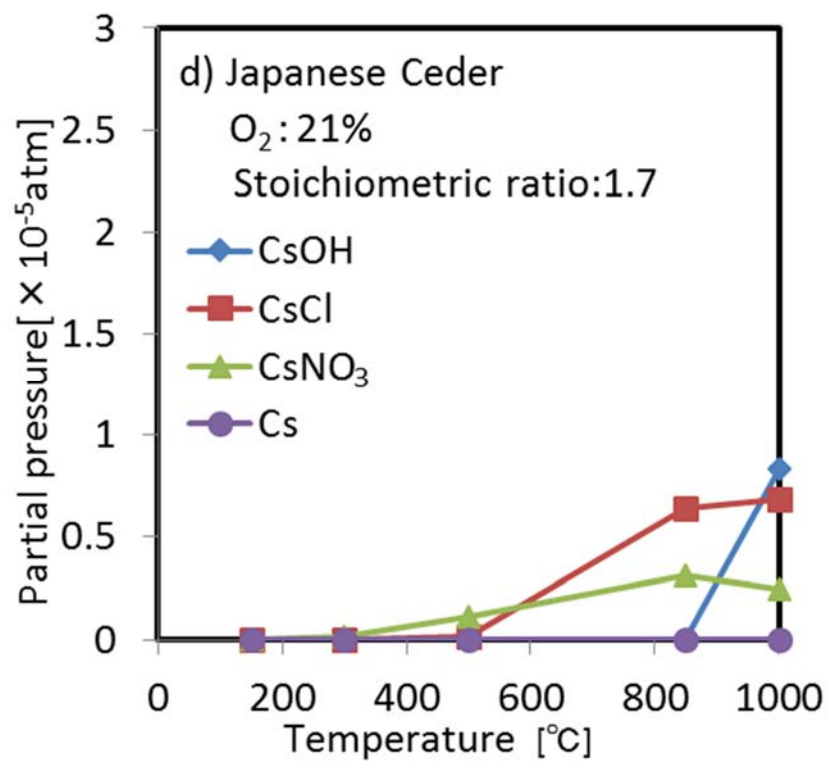
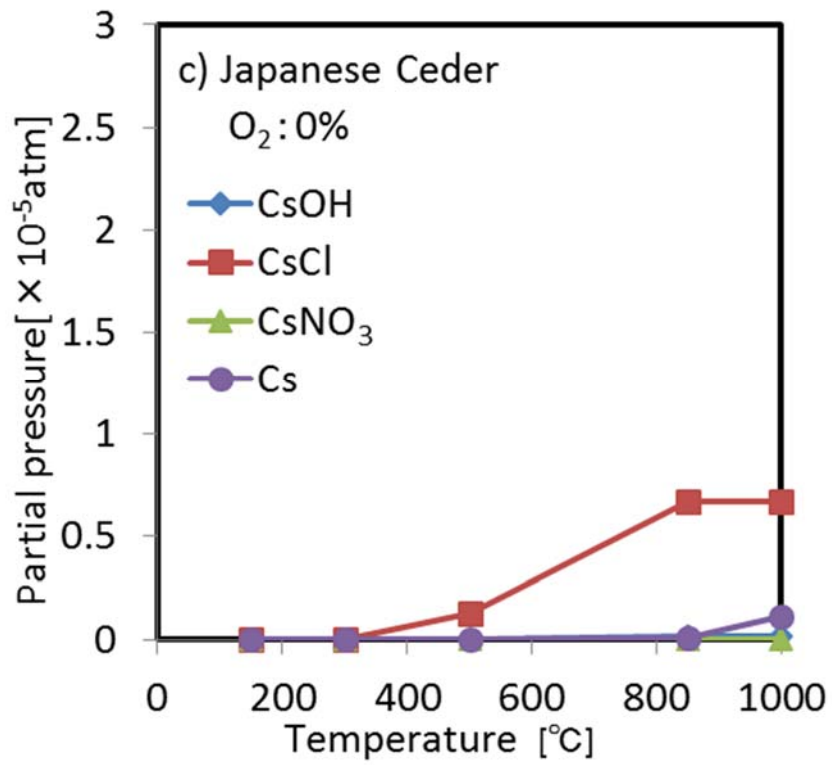


Fig. 4-3(2) Partial pressure of each Cs components in each biomass

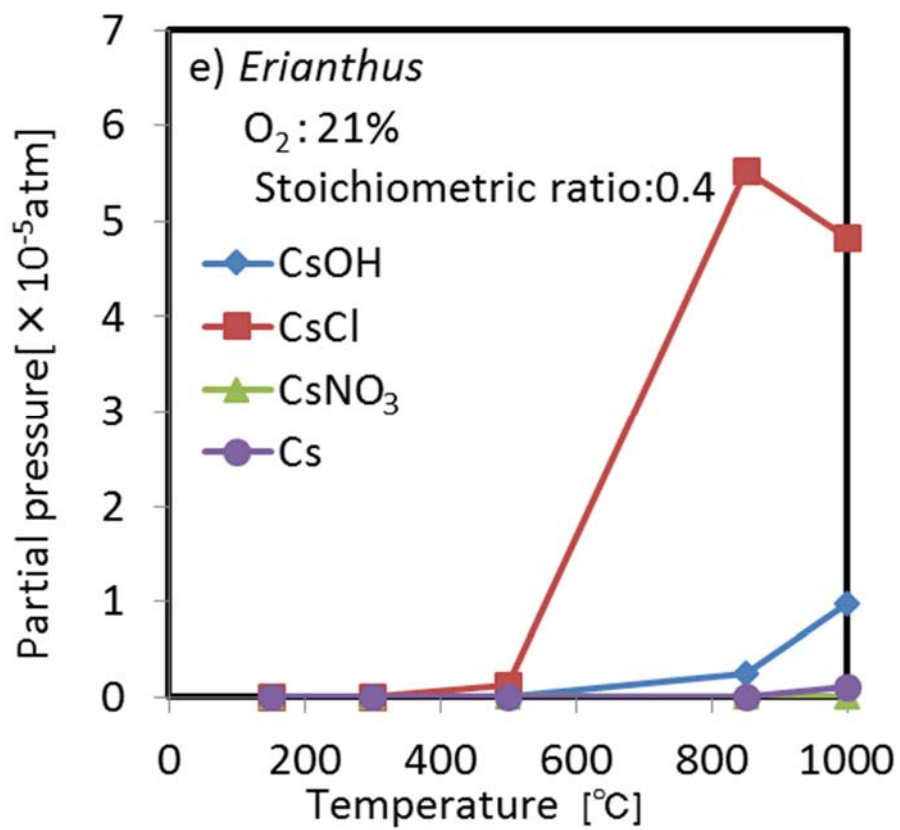


Fig. 4-4 Partial pressure of each Cs components in each biomass in the condition of actual gasification condition

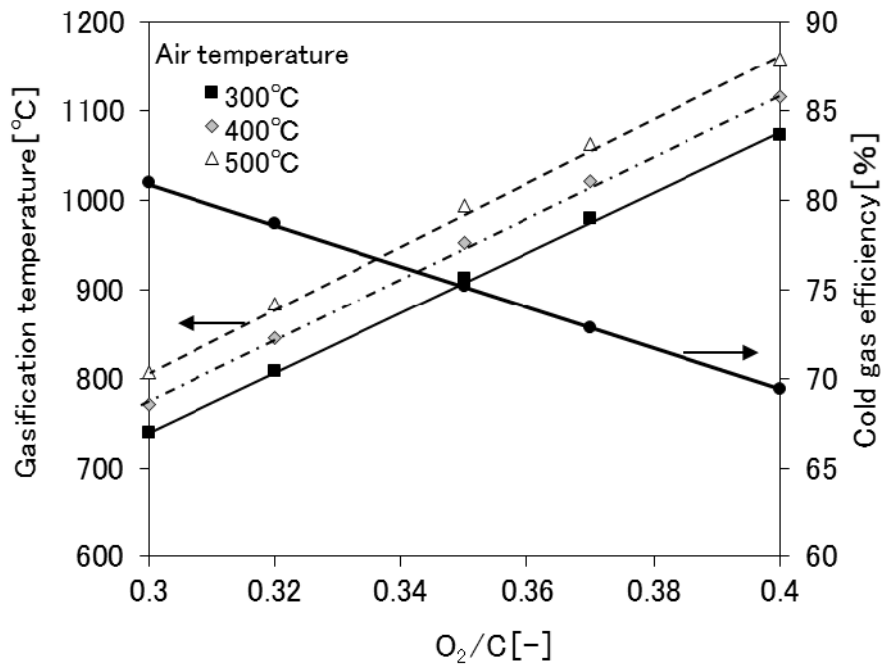


Fig. 4-5 Relationship between O₂/C and gasification temperature, Cold gas efficiency (Plant simulation result)

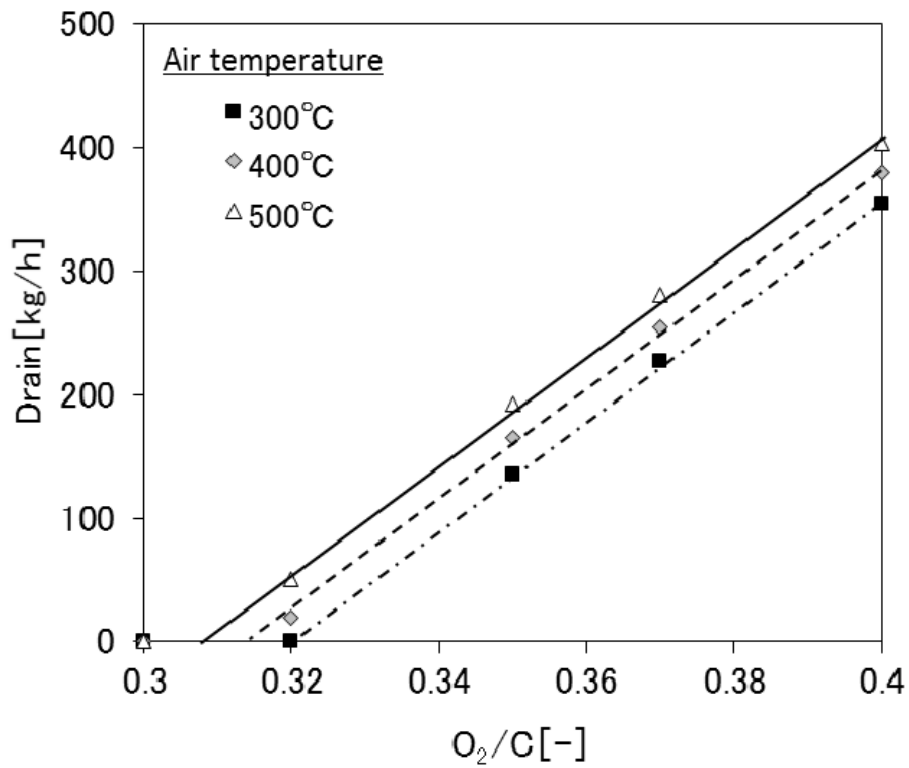


Fig. 4-6 Relationship between O₂/C and the amount of drain (Plant simulation result)

5. 放射性物質汚染地域へのバイオマスガス化プロセス導入の有効性評価と課題抽出

本章では、まず、2章から4章までの検討により得られたガス化プロセスへのメリットについてまとめ、2章～5章までのつながりを明確にする。

そのうえで、ガス化プロセスを、放射性物質汚染が比較的高レベルであり、平坦部が存在する福島県浪江町に適用した場合を想定して検討を行い、放射性物質汚染地域へガス化プロセス適用する際のボトルネックの抽出を行った。

5.1 本研究のガス化プロセスへの有効性まとめ

2章で構築したバイオマスガス化モデルにより、ガス化試験を実施していないエリアンサスについてガス組成の検討を行うことが可能となった。従って、エネルギー作物の経済性試算が可能となった。2章で構築したシフト反応進行度やメタン転換率を考慮しない場合、生成ガスの発熱量はガス化剤の空気量で決まるものの、特に流動層はガス化温度が噴流床より低い^[100]ため、ガス組成はシフト反応が平衡に達することからH₂濃度が過大評価され、メタン等の炭化水素が一切発生しないことになる。このため、エンジン使用時の点火タイミングが実際のガス組成と異なるため、運転条件の見直し、あるいは場合によってはガスエンジンを再設計する必要性が生じる可能性がある。このため、2章でのガス化モデルは、ガスエンジン発電プロセスでも重要な役割を果たしている。さらには、タールや排水発生量等の予測を行うことができ、プラント稼働率向上や排水処理費用低減等の検討にも活用することができる。

3章で構築したチャーリサイクルは発電効率向上に寄与している。2t/日試験プラントの結果によると炭素転換率が88～96%であった。噴流床ガス化では部分的に高温領域が存在するため、流動層に比べて炭素転換率が高い。このため、2t/日試験プラントのバイオマスチャーは投入バイオマス熱量の約5%を有していたことから、リサイクルを行わない場合には、少なくともチャー保有熱量の80%に当たる4%程度は発電効率が低下するものと考えられる。また、リサイクルプロセスを使わない場合には、流動材も後流側に飛散しないように、

ガス化炉内の流速を低減する必要があるため、ガス化炉が大きくなり、設備コストの増加につながる。更には、チャーリサイクルを行わない場合には、プラント排出灰が 5 倍となる（リサイクルによりチャーの 80%を反応させるとして）とともに、チャーリサイクル後の炭素転換率を評価できるようになったことから、排出灰中の Cs 濃度が算出可能となったことに最も大きい意義があるものと考えられる。

4 章では、ガス化プロセスは、基礎試験により、CsNO₃が低温で生成しないために後流機器への飛散のリスクが小さいことが示され、燃焼プロセスに対するガス化プロセスのメリットが示された。また、平衡計算の結果、基礎試験における N₂ 条件だけでなく、実際のガス化条件でも、低温条件での Cs の気相への移行率が低いことが示された。以上の結果により、排出灰中の Cs 濃度が評価できるようになったことに加え、各温度レベルでの Cs 挙動が明らかになったため、ガス化炉への Cs 浸透やプロセス各部への灰堆積による、ガス化プロセス運転時の放射能強度予測にも活用できるものと考えられる。

また、2 章、3 章の結果から、5 章で想定するガス化プラント技術そのものの実用化に目処が得られたとともに、上記プロセス検討を行い、経済性試算を行った結果、エリアンサス栽培とガス化発電プロセスの組合せが、通常地域では、事業として有効な手段の一つであることが示された。

以上の結果にもとづき、最後に福島県浪江町を想定し、バイオマスガス化プロセスを放射性物質汚染地域へ適用した場合の評価を実施した。

5.2 福島県浪江町を想定したケーススタディ

福島県浪江町を想定し、まず土壌からエリアンサスへの Cs 移行を評価し、栽培条件（土壌中 Cs 濃度、気候・土地条件）、燃料保管・乾燥・粉碎条件、プラント運用条件について検討を実施し、放射性物質汚染地域へのガス化プロセス適用時のボトルネックを抽出した。

5.2.1 土壌からエリアンサスへの Cs 移行

まず、放射性物質汚染地域におけるエリアンサス栽培時の Cs 移行係数について評価した。Cs 移行係数が高ければ、植物に有害物質を吸収させて土壌浄化を行う、ファイトレメディエーションも同時に可能となるが^[116-118]、栽培したエリアンサスは高濃度の Cs を含むこととなり、エネルギー利用は困難となる。一方、Cs 移行係数が低ければ、栽培したエリアンサスは放射性物質を多く含まない燃料として活用できる可能性が高くなる。

(1) 土壌からエリアンサスへの Cs 移行評価方法

エリアンサスは、農研機構畜産草地研究所（栃木県那須塩原市）の試験圃場で 2011 年 3 月以降一度も耕起・栽植していない部分を使用して栽培した。除草剤で植生を枯殺後、2011 年 6 月 24 日に不耕起、畦間 0.75m×株間 0.15m、畦長 1.5m/区で種苗を定植した。圃場の土壌中 Cs 濃度は約 $1.9 \times 10^5 \text{Bq/m}^2$ であった。エリアンサスへの Cs 移行係数を評価するため、5 品種で試験を行った。移行係数とは、収穫物（乾物）の Cs 濃度（Bq/kg 乾物）をその作物を栽培した土壌の Cs 濃度（Bq/kg 乾土）で除したものである。ガス化基礎試験には、代表的な品種「IK3」を使用した。以降の検討も「IK3」の結果を用いる。エリアンサスは 2011 年 10 月に地上 10cm で刈取り、表面洗浄せずに全草を裁断・混合・乾燥して放射能分析に供した。データは刈取日で減衰補正を行った^[119]。

(2) 評価結果

農研機構畜産草地研究所（那須塩原市）の圃場におけるエリアンサス栽培の結果を Table 5-1 に示す。土壌中 Cs（15cm 深さ）のエリアンサス乾物中への移行係数は 0.09～0.13 であった^[119]。

一方、土壌からの Cs の除去効率は移行係数だけでなく収量に比例する。土壌の深さ 15cm 以内に含まれる Cs 量に対し、乾土比重 0.8、乾

物収量 2.0kg/m^2 として、土壌からの Cs 除去効率を試算したところ、1 年目の収穫で除去できる Cs 量は、土壌に含まれる量の $0.1\sim 0.2\%$ に留まっていた。2 年目は Cs の土壌への定着が進み、Cs 移行係数がさらに低下した。

本結果は、比較的 Cs の吸収・付着量が多くなりやすい条件（不耕起・低カリウム土壌・収穫物の表面洗浄なし）で、かつ土壌への Cs 定着が進んでおらず、表層に存在しやすい震災後 1 年目に試験を行った結果である。この条件でも Cs 除去効率は高々 0.2% であり、実際には本結果より低くなると考えられる。このため、土壌浄化の効果は期待できないということが示された。

東大農学部が浪江町の水田で行った研究では、同様に、エリアンサスへの Cs 移行は非常に少ないとの研究結果が発表されている。同じ圃場で採取した雑草（セイタカアワダチソウ、ヨモギ、オヒシバ）の茎葉の放射性セシウム濃度は $800\sim 1,300\text{Bq/kg}$ 程度に対し、エリアンサスの Cs 濃度は 200Bq/kg と $1/4$ 程度であった。この違いとしては、エリアンサスは Cs が移動できない地中深くまで根が伸びること^[64]、また、冬季は立ち枯れ状態となるため、他の栄養分とともに根部に Cs が移動していると考察されているが、今後検討予定とされている^[120]。

ファイトレメディエーションに関する研究として、コマツナ・アマランサス^[116]、重金属を高濃度に集積するマツバイ^[117]、牧草^[118]を用いて行われてきた。しかしながら、比較的 Cs が溶解して吸収しやすい条件と考えられる水田で栽培したマツバイでも放射性 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 濃度が各々 500Bq/kg 程度に留まっており^[117]、また、植物が吸着可能なのは交換性 Cs のみであることから^[118]、大きな除染効果は期待できない。

よって、Cs 汚染土壌で栽培したエリアンサスでも Cs 吸収が少ないことから、土壌浄化の効果は期待できないものの、土壌中の Cs を吸収しにくいことから、燃料として活用できる可能性があることが示された。

5.2.2 栽培条件の検討

(1) 土壌中 Cs 濃度

次に、浪江町の Cs 濃度を参考に、プラントから排出される灰の取扱いについて、実際に検討した。

Cs 濃度が 8,000Bq/kg 以下であれば、法律上は、排出灰は通常の廃棄物としての扱いが可能である^[148]。一方、8,000Bq/kg を上回ると放射性 Cs による公共用水域や地下水の汚染を防止すること、跡地の利用制限を含めた長期的な管理を行うことが必要となる^[149]。たとえ 8,000Bq/kg 以下であっても処理場が決まらない可能性等が考えられるものの、本研究では 8,000Bq/kg をひとつの指標として、一次評価を行った。

土壌中の Cs の移行係数検討結果（エリアンサスで 0.09～0.13）、及び基礎試験結果（Cs は燃料中に最大 99.6%残存する結果であり、Cs は灰に約 30 倍に濃縮される）から得られた、土壌中の Cs 濃度と移行係数が変化した際のエリアンサス灰中 Cs 濃度の関係を Fig. 5-1 に示す。移行係数は土壌の種類や栽培条件によって変わる可能性があるが、ここでは一定として検討した。

浪江町の居住制限区域に所在する除染前の土壌の Cs 濃度は、航空機による空間線量率からの推定値がほぼ 5,000Bq/kg から 2.5×10^4 Bq/kg (6×10^5 Bq/m² ～ 3×10^6 Bq/m²) の範囲と報告されている^[150]。

Fig. 5-1 から、灰の Cs 濃度が 8,000Bq/kg を下回るためには、浪江町の条件では、最小値でも 0.06 以下とする必要があることが示された。

一方、エリアンサスの移行係数は 1 年目に 0.10～0.13 であり、浪江町の条件では灰中 Cs 濃度が 8,000Bq/kg を下回ることにはできず、少なくとも 3×10^5 Bq/m² 以下の土壌条件で栽培する必要があることが示唆された。このため、土地の選定は、放射性物質汚染地域でのボトルネックの一つとなる。

栽培したエリアンサス中の Cs 低減の可能性として、以下のことが考えられる。

2 年目になると Cs の土壌への吸着が進み、ススキ類では Cs 移行係数が 1 年目の 28～64%に低下することが報告されている^[119]。さらに、原子力発電所事故の発生から 4 年経った現在では、自然減衰によって放射能が事故当時に比べて ¹³⁴Cs では 26%、¹³⁷Cs では 91%にそれぞれ低下していること、除染によって農地土壌中 Cs 濃度が低下していることも考慮すると、最小値を取った場合には、灰の Cs が 8,000Bq/kg を下回る可能性はある。しかしながら、

最大値を取った場合には依然として移行係数が 0.01 を下回ることはできないと考えられ、浪江町でのエリアンサス栽培には課題が残る。

このため、自然減衰を待つか(たとえば約 30 年後には放射線量が半減する)、下記のように積極的に Cs 移行係数が低減可能な栽培方法の開発が期待される。

土壌から植物への Cs 移行を低減する取組みとしては、イネ、ダイズや果樹樹木を用いて、Cs と同じアルカリ金属である K の土壌中濃度を増加することで Cs 吸収を抑制する手法や^[151-152]、牧草地において耕耘により Cs の土壌への吸着を促進し牧草への移行を抑制する方法^[177]、ゼオライトスラリーを用いて土壌中の Cs を固定し、植物吸収を抑制する手法(野菜類について 45~60% の抑制効果)^[153]、土壌の外部からの Cs 再汚染を防ぐための水田の水路にモミガラを敷き詰め、Cs をろ過する方法^[154]、また、農業用水のオンラインモニタリングを行う試み^[155]がなされており、これらの手法を用いて積極的に植物への吸収量を低減することが有効であると考えられる。また、工業的にも、浸水法^[168-170]によりエリアンサス中の Cs を除去する方法等が考えられ、候補地によって有効な手段を選択する必要がある。

(2) 気候・土地条件

① 気候条件

次に、エリアンサスの生育速度が浪江町で得られるかについて検討した。

上述のとおり、小規模試験のため参考値であるが、農研機構にて栽培したエリアンサスの乾物収量は、 2.0kg/m^2 であった^[119]。農研機構における圃場は那須塩原市であったことから、より北部に位置する浪江町ではより気温が低く、エリアンサス栽培に適さない可能性があり、検討を行った。

エリアンサスを浪江町で実際に栽培した例があり^[120]、エリアンサスは順調に生育し、乾物収量は 0.3kg/m^2 と報告されている。収量の違いは、浪江町での栽培例は $1\text{m} \times 1\text{m}$ (1株/m^2) おきに 1 株栽培したのに対し、農研機構では $0.15\text{m} \times 0.75\text{m}$ (8.9株/m^2) に 1 株栽培しており、定植密度の違いが生育初期に当たる 1 年目の単位面積当たり収量に大きく影響したと考えられる。この

ため、浪江町の気候でもエリアンサスは十分生育できるものと考えられる。よって、約 18km² (約 4.3km 四方) の農地面積を確保すれば 100t/日の規模を確保できる計算となる。

② 土地条件

福島県の農地は水田が多くを占めている。水田では比較的浅い土壌を耕起・代掻きに施肥することにより、表層に水を保つように、一定深さに水を通しにくい層（耕盤）を形成させている。このため、土壌は嫌気性となっており、エリアンサス生育を阻害する懸念がある。しかしながら、浪江町の水田において不湛水・不耕起でエリアンサスを栽培した試験では土壌の嫌気性や排水性が生育上の問題となっていない^[120]。さらに、実規模にて水田でエリアンサスを栽培する場合は、表土に多く所在する Cs の飛散・流亡抑制、Cs の吸収抑制、収穫作業機械のための地耐力向上を目的として、プラウによる反転耕やロータリによる攪拌耕を事前に行って耕盤を破碎し、土壌の透水性を向上させることが想定されるため、実質的な問題にはならないと考えられる。

(3) エリアンサス栽培の悪影響

熱帯起源^[64]であって本来の土地の植生ではないエリアンサスを栽培することによる植生の変化等、農業環境に対する悪影響が懸念されるため、これらの検討を実施した。

① エリアンサス栽培による植生の変化

一部の畑地雑草は根や地下茎の断片から不定芽・不定根を生じて植物体が再生することが知られているが、エリアンサスはイネ科の植物であり、根を深く張るものの、根の断片から不定芽・不定根を生じることはない。また、エリアンサス栽培を終了して他の作物に転換する場合は、株を地表から 10cm 程度の深さまで機械的に取り除くことで生長点を除去でき、残った根からは植物体が

再生しない。従って、エリアンサスが意図せず根付いてしまい、稲作ができなくなるということはないと考えられる。

また、極晩生を育種目標にしているため、普及の対象となる育成品種「IK3」は九州以北では結実しないことが確かめられている。このため、開花・結実・自然下種による雑草化の可能性は極めて低い^[64]。

② 土壌の肥沃度維持

エネルギー作物の栽培で注意する点として、乾物収量が高いために土壌中の栄養分を吸収してしまい、肥沃度が低下して作物が栽培できなくなることが危惧される。しかしながら、前述のとおり、エリアンサスは冬季に刈取りを行う。冬季にエリアンサスが立毛乾燥する過程で、収穫対象部位に含まれていた養分が地際部に移動する現象が認められている^[64,176]。このため、Csが移行しにくいだけでなく、エリアンサスを連続栽培しても、土壌中の養分収奪は軽減されるものと考えられる。

③ 収穫時の土壌飛散

上層の草を刈った場合の土壌中のCsの飛散も懸念される。しかしながら、放射性物質が沈着してから2年目以降は、Csの土壌への吸着が進むとされる^[119]。また、定植前にプラウ耕による天地返しやロータリ耕による攪拌耕を行うことにより、地表付近のCs濃度が低下する。このため、収穫時のCsの飛散は少ないものと考えられる。

④ 水田機能への影響

水田機能への影響として、プラウによる反転耕を行わない場合でも、表層に水を保持しておくための耕盤をエリアンサスの根が貫通するため、水田の保水機能が失われるという懸念は考えられる。このため、数年で水稻栽培が再開できる目処がある場合には、エリアンサスを栽培せずに土地をメンテナンスする

方が有効であるものと考えられる。

ただ、基本的には汚染土壌は回復に数十年の期間が必要であるため、荒地とするよりは、エリアンサスを栽培して有効活用した方が良いものと考えられる。よって、水田を利用する際には、土壌中の Cs 濃度、避難指示解除までの年数、水利施設の修復、出荷・販売体制の再構築などの条件を考慮し、水稻生産が可能となるまでの時期を見極めることが重要である。

5.2.3 燃料保管・供給条件

(1) 燃料保管

福島県浪江町の居住制限区域の地形からは、平坦部で 4.3km×4.3km の農地確保が可能と考えられる^{[65][144]}。このため、エリアンサスの栽培については可能であると考えられるものの、一方で、プラントを設置する上で、次に重要となるのは、バイオマスの保管である。

課題として挙げられるのは、敷地面積の確保、保管方法、自然発火、自然分解によるエネルギーロスである。

プラントの敷地は 1.5t/日規模のガス化プラントで 12m×14m との報告がある^[145]。敷地面積を最も占めるのはストックヤードであり、ストックヤードが 12m×14m を全て占めると仮定すると、バイオマスの積み高さを変えないとして、100t/日規模では、100 (t/日) /1.5 (t/日) の 1/2 乗で約 8 倍となり、100t/日プラントでのストックヤードの面積 (=プラントの敷地面積) は概略 100m 四方となる試算となる。

また、実際に、エリアンサスの貯蔵について研究を行った例がある^[146]。既往の研究では、飼料作物の貯蔵法を元に検討を行っており、エリアンサスは分解されにくい構造をもっていることから、最も低コストな野積みでバンカーサイロでの保管が有効と考え、夏場も含めた 150 日間、貯蔵試験を行った。

結果として、高さ 5m に積んだエリアンサスは 3.7m まで沈下し、現物ベースの密度は 360kg/m³ まで増加した。このため、より狭い敷地での保管が可能となる。

一方、バイオマスの保管においては自然発火による火災が懸念される。しかしながら、貯蔵試験中、外気温は最高 36℃となったものの、エリアンサスの最高温度は 46℃にとどまり、自然発火による火災は起こらなかった。更に、表面を除いて 80%以上のセルロース・ヘミセルロースが回収され、貯蔵によるエネルギーロスも少なかったとしている。ただし、実際に大規模で保管を行う場合には、エリアンサス内の温度を常に監視する必要がある。

本報告をもとに、ストックヤード面積を再度試算すると、年間に必要な量は 100t/日規模で、プラント稼働率 90%として、刈取り時期が 12～3 月の 4 か月間であり^[147]、メンテナンスを夏場にすると、約 7 か月分の貯蔵が必要であるから、21,000t/日の貯蔵が必要となる。同様の高さで 5m の高さに積めるサイロで保管したとして、約 16,000m² の敷地が必要となる。よって、サイロは 125m 四方となり、上記検討とほぼ一致する。

このため、ストックヤードは 4.3km 四方の敷地内に、プラント面積に影響を与えずに建設可能である。よって、輸送範囲は 4.3km 以内となり、輸送費用はほぼ不要となる。

以上の結果から、エリアンサスの保管についてはコスト増加要因となる可能性は低いと考えられる。

(2) 乾燥過程

エリアンサスの刈取り時期や保管時の吸湿によって水分が変動する可能性があるが、水分も 50%以下に保たれたと報告されており^[145]、水分についてもガス化発電の廃熱で乾燥可能な範囲となるものと考えられる。

(3) 粉砕過程

本研究では流動層形式を採用しており、基本的には粉砕不要である。このため、粉砕プロセスにおける放射性物質に対する措置は不要^[10]となるため、ボトルネックとなる可能性は低いと考えられる。ただし、刈取りの際には、ガス化炉へのシュート（滑り台を用いた供給方式で数十 cm 以上の大粒径バイオマス

が適用可能) で閉塞を起こさない程度のサイズとする必要がある。

5.2.4 放射性物質汚染土壌地域由来の経済性への影響の感度解析

4章の経済性試算は、放射性物質汚染地域でのコスト増加要因を除いた一次検討であり、放射性汚染地域でのプラント運用に関わる要因は、ほぼ考慮されていない。しかしながら、実際には様々な要因が関係し、収入、支出各条件が悪化する可能性もある。このため、今回用いた条件について、感度解析を行った。Fig. 5-2 に結果を示す。

① 灰貯蔵(処理)費用

もし、プラントから排出される灰の Cs 濃度が 8,000Bq/kg を超えた場合、法律上、長期的な管理や処理が必要である。また、8,000Bq/kg 以下であっても住民の理解が得られなければ、長期管理・保管を余儀なくされる。

例として、処理する前に中間貯蔵を行うことを想定して感度解析を行った。貯蔵設備費用は 10 万円/m³^[52]と言われており、年間費用は灰溶解後の灰の比重を 1.0kg/m³として約 1.3 億円/年となる。これはガス化発電支出の約 17%に当たる費用であり、インパクトが大きい。このため、中間貯蔵設備費用まで含めると売電価格を約 24.2 円/kWh とする必要があることが示された。このことからだけでも、灰貯蔵設備の設置の影響が他の要因に比べ非常に大きく、ボトルネックとなることがわかる。

しかも、中間貯蔵施設については、沿道の住民や道路利用者等、不特定多数の人が至近を通過する問題があり^[161]、震災後 3 年半経過時点で、対策地域以外の災害廃棄物の処理完了が見えてきたものの、放射性物質に汚染された灰処理には目処が立たない^[162]等、処分施設や貯蔵施設の立地に対する住民合意も含めて難航している。

また、その後最終処分や管理費用も必要で莫大な費用が必要となるとともに、処分場も確保できない事態が予想される。よって、灰処分が最も大きなボトルネックとなるものと考えられる。

② プラント稼働率低下

次に、稼働率が 90→80%に低下した場合の感度を評価した。稼働率低下の主要因は 2 つ考えられる。

a) ガス化炉耐火材への Cs 浸透及び Cs 含有灰の堆積

1 つは、ガス化炉耐火材への Cs 浸透や、プラント各部への Cs 含有灰の堆積である。焼却炉で Cs を含む廃棄物を焼却した際に、耐火材へ CsCl として Cs が付着・浸透し、炉内の放射線量が高まることが報告されており^[141-142]、ガス化炉でも Cs はほぼ全量が気相に存在することから、同様に浸透が進むものと考えられる。また、ガス化炉をはじめ、プラント設備各所に灰が堆積して、放射線量が増加していく懸念がある。

よって、各所に存在する放射性 Cs 濃度を予測するとともに、ガス化炉への付着・浸透、各部への堆積を事前に検討したうえで設計し、運用時もガス化炉をはじめ、各部の放射線量を管理し、許容量を超えた場合には清掃のため、停止する必要がある。

各所への灰堆積やガス化炉への CsCl の浸透については、4 章における基礎試験結果を用いて検討が可能であると考えられる。各機器の温度条件における気相・固相中の Cs 濃度が予想できるために、堆積灰の Cs 濃度がわかる。このため、堆積量に応じた放射線量が予測できるものと考えられる。

また、運転時にも、プラントの放射線量を常時監視し、規制値を超えた場合には、プラントを停止し、清掃を行う必要がある。放射線を防ぐ構造も考えられるが、プラント建設コストは大幅に増大すると予想される。よって、放射性物質のガス化炉への浸透、各部への灰堆積はプラント設置のボトルネックのひとつとなる。

b) タールによる系統閉塞

もう一つはタールによる系統閉塞の課題である。Cs 汚染水を放出させない

ために、プラントを無排水とするためには O_2/C を下げた条件となり、ガス化温度は $800^{\circ}C$ 程度と低めとなる。このため、タール発生^[163]が増加となる場合には、下流機器が閉塞し、年間稼働率が低下する可能性がある。

現在は年間1回のメンテナンスを想定しており、タール濃度増加で年間2回となると年間稼働率が80%に低下し、その分、経済性が悪化する。

タール回収を図るためにスクラバの媒体に油を用いることも考えられるが、洗浄に使っている油分は多少なりともガスエンジンに入り、エンジン効率の低下の要因となる懸念がある。このため、スクラバの媒体を水とした場合のエンジンのタール閉塞によるプラント稼働率低下の影響（稼働率90→80%で+2.5円/kWh）と、油とした場合のエンジン効率低下の影響については、長期的な運用試験を行い、どちらが有利か見極めていく必要がある。

③ 栽培費用増加

また、原料費については、栽培費用が仮に2,000円/t増加すると2円/kWhの増加となり、1,000円/tの増加が1円/kWhの増加につながる。このため、低コスト栽培に向いていると考えられるエリアンサスが有効である可能性が示された。また、栽培費用には輸送費用も含まれ、なるべくプラントの周辺に農地を確保して輸送費を低減する必要がある。

農家側の収入面については、一般に稲作の場合、農地1反（約1,000m²）での所得は10万円程度である^[164]。4.3km四方では収入は約1.8億円となり、エリアンサス育成を6,000円/tとした場合の収入（約2.2億円）とほぼ同額となる。ただし、一般の農家は稲作のみではなく、これにハウス栽培等で高付加価値な農作物栽培（1反当たり1,000～2,000千円）^[165]を兼業として行うことが多い。このため、農家側での収入が不足する可能性が高い。

また、放射性物質に汚染された土地での作業は危険が伴うため、通常の農業生産よりも高い報酬が求められるとともに、実際に栽培に踏み切れるかどうかも含めてネックとなるものと考えられる。よって、栽培費用については、放射性物質汚染土壌の有効活用として、国からの補助が必要と考えられる。

④ 所内動力増加

所内動力の感度としては、仮に 20→25%に増加すると 1.3 円/kWh となり、影響は比較的小さいものの、コスト低減のため、安全性を保ったうえでのプラント機器の簡素化が重要である。

⑤ 灰処理費用増加

灰処理費用は、コストへのインパクトは小さい。ただし、熔融処理については、Cs が濃縮するため、高濃度の Cs 汚染灰が生成する可能性があり、バイオマス中の Cs 濃度を確認し、熔融処理可否を判断する必要がある。

5.2.5 長期計画の必要性

放射性物質の自然減衰による農地回復後は、本来の農作物の生産が開始される。このため、放射性物質濃度、及びプラントの償却期間を計画したうえでエネルギー作物の育成期間を定める必要がある。

なお、償却が終わったプラントについても、農業廃棄物のガス化が可能であり、ガス化灰は農地に還元することが可能である。このことで、循環可能な地域モデルができる。ただし、元々エネルギー作物栽培を見込んだ敷地しか確保していないため、プラントを継続して運用するだけの量（年間数千 t）のバイオマスは確保できなくなることが予想される。

このため、プラントの立地は、将来的に林地残材や剪定材等、バイオマスが流通しやすい場所を選んで設置する必要がある。現在でも、放射性物質に汚染された森林対策については進んでおらず^[166]、安定供給への動きがある^[167]。木材については浸水法により Cs を 1/5 に低減する等の試みもなされており^[168-170]、本来の木材としての活用が当然望ましいが、Cs 濃度が高い場合等にはエネルギーとしての活用が代替案として有効と考えられる。

5.3 まとめ

福島県浪江町の居住制限区域を参考に、エリアンサスを放射性物質汚染地域で栽培し、ガス化発電プロセスを適用した場合のボトルネックの検討を行い、以下のことが示された。

放射性物質汚染地域におけるエリアンサス栽培試験では、エリアンサスにより除去できる Cs 量は土壌 15cm 深さに含まれる量の 0.1~0.2%に留まった。また、2年目は Cs の土壌への定着が進み、Cs 移行係数がさらに低下した。他の植物を用いた報告からも、放射性物質の積極的な除去（バイオレメディエーション）は難しいことが示された。一方、エリアンサスへの Cs 移行が少ないことから、放射性物質汚染地域でのエネルギー作物として活用が有効であることが示された。

地域条件としては、浪江町の Cs 汚染レベルでは、プラント排出灰中の Cs 濃度が、法律上長期保管・管理が必要な 8,000Bq/kg を超えてしまい、灰処分が最も大きなボトルネックとなることが示された。現状は、少なくとも放射性 Cs 濃度が $3 \times 10^5 \text{Bq/m}^2$ 以下となる地域を選定する必要がある。更には、8,000Bq/kg を下回ったとしても処分場の選定に住民の合意が必要である。

また、栽培費用についても農家の収入面や放射性物質汚染地域という観点から費用が膨らみ、事業性のネックとなる可能性がある。栽培条件としては、浪江町の気候条件ではエリアンサスの栽培に適しており、保管、乾燥、粉砕といったプロセスに関しては問題ないことが示された。ただし、水田利用の際には、表層の水分を保持するための耕盤をエリアンサスの根が貫通する懸念があるため、数年で水稻栽培が再開できる地域には向かないことに留意が必要である。

運用条件としては、プラント排出灰の処理問題だけでなく、設備各所に堆積する灰やガス化炉耐火材への Cs 浸透が、プラント稼働率確保のうえでネックとなる可能性が高い。

Table 5-1 Transfer coefficient and removal efficient of Cs on *Erianthus* [119]

Species	A (¹³⁴ Cs+ ¹³⁷ Cs) concentration in soil (Bq/kgDM)	B (¹³⁴ Cs+ ¹³⁷ Cs) in biomass (Bq/kgDM)	Transfer coefficient (A/B)	C Dry harvest (kg/m ²)	D The amount of (¹³⁴ Cs+ ¹³⁷ Cs) removal (B x C) (Bq/m ²)	E The amount of (¹³⁴ Cs+ ¹³⁷ Cs) in soil (Bq/m ²)	Removal efficiency (D/E)
IK3	1573	177.3	0.11	2.01	356.3	188,760	0.19 %
KO2T		199.4	0.13	0.92	183.4		0.10 %
IK3-selection 1		143.4	0.09	1.63	233.7		0.12 %
IK3-selection 2		184.6	0.12	1.06	195.7		0.10 %
IK3-selection 3		174.9	0.11	1.70	297.3		0.16 %

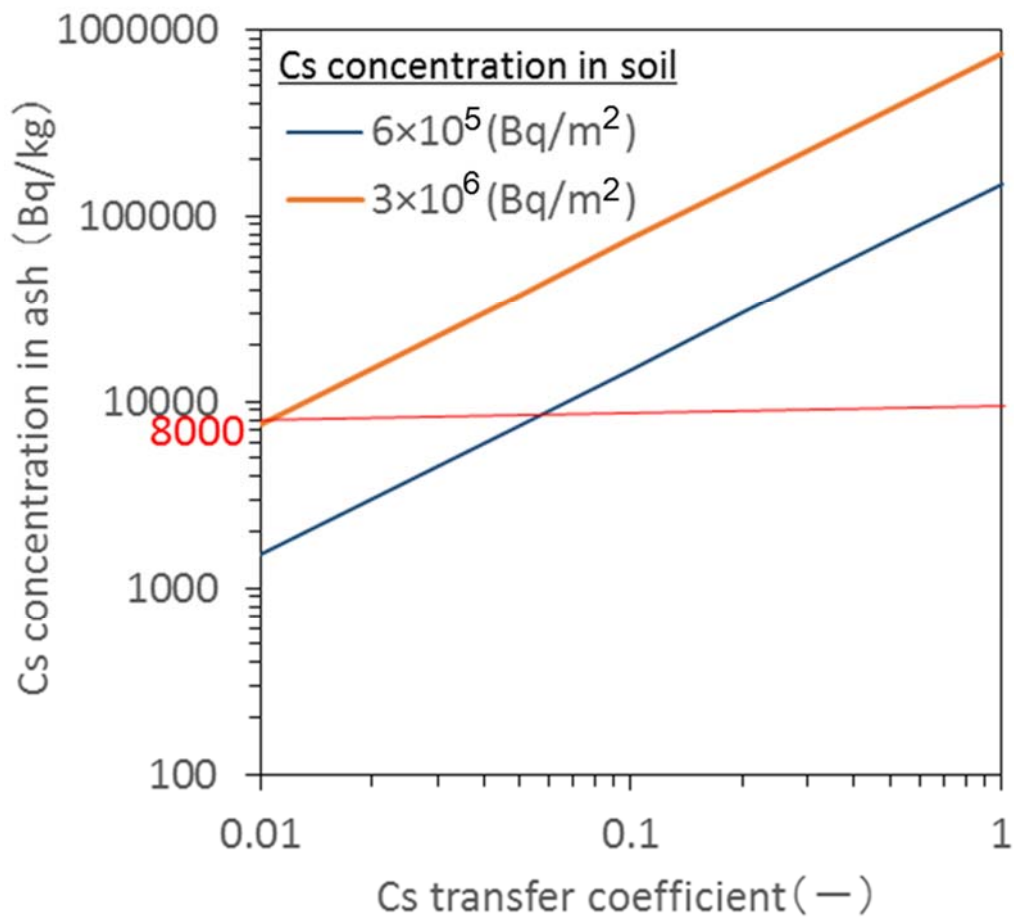


Fig. 5-1 Relationship between Cs transfer from soil to biomass and Cs concentration in ash

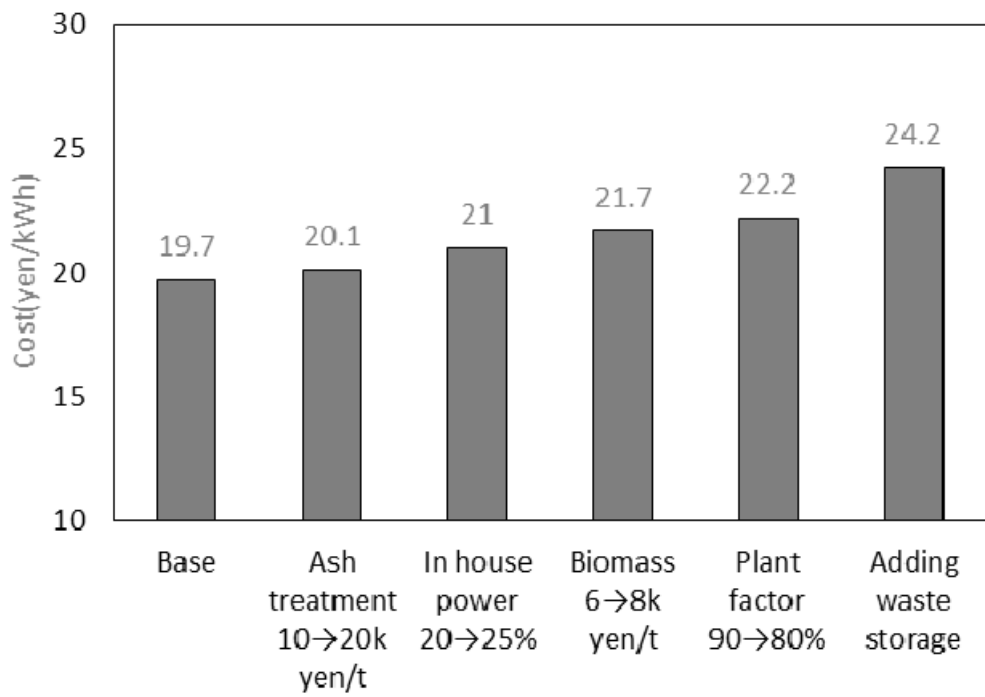


Fig. 5-2 Sensitivity analysis on power generating cost

6. まとめ及び今後の展望

バイオマスを高効率かつ高付加価値で利用できる技術として、部分燃焼ガス化方式に着目して実用化研究を行った。また、のケーススタディとして福島県浪江町を想定し、放射性物質汚染地域へのエネルギー作物利用に関する検討を行った。検討結果をまとめるとともに、今後の展望を提言する。

6.1 バイオマスガス化モデルの開発

まず、バイオマスガス化特性検討に当たり、特に灰化温度に着目し、バイオマス分析方法について検討を行った。JIS で定められている灰化温度 815°C では、バイオマス中に多く含まれる Na や K 濃度が過小評価されることを見出し、600°C で灰化する方法を提案、検証した。結果として、アルカリ金属等を多く含むバイオマスの灰化温度は 600°C が適していることを見出した。

一方、炭酸塩、硫酸塩等の存在により、酸化物としての存在を仮定する灰成分分析では、炭酸塩と酸化物の重量差が原因となる不明分が発生し、分析結果に誤差が生じる可能性があることが示唆された。また、Ca を多く含む木質系バイオマスは、炭酸塩の存在により、特に還元雰囲気では極端に灰熔融温度が過小評価される可能性があることが示された。しかしながら、Na や K は、熱交換器の灰付着等の要因となるとともに、ガス化速度にも影響を与えるため、より正確に把握することが重要である。このため、誤差が生じた場合には、炭酸塩の存在を考慮したうえで灰成分を評価すること、また、灰融点については酸化雰囲気の結果を参照することで、工業的には運用できるものと考えられる。

次に、バイオマスの供給からメタノール合成までを一貫して行う噴流床型のバイオマスガス化炉をもつ 2t/日試験プラントを運転し、シフト反応進行率、メタン転換率からなるガス化モデルを構築した。ガス組成はガス化炉上部温度で整理され、ガス化炉出口ガス組成を、O₂ 量、H₂O 量、ガス化炉上部平均温度から逆解析することにより、ガス化モデルのパラメータを決定した。構築したモデルに基づく検討結果により、メタノール合成に適した生成ガス (H₂/CO=2) を得るためには 950~1,000°C 程度のガス化炉温度が適している

という結果を得た。バイオマスガス化プロセスの実機運用の目処が得られたとともに、本モデルで実用機でのガス組成把握が可能となったものと考えられる。

ただし、本モデルはメタネーション反応を用いて CH_4 発生を模擬しており、実際の芳香族等の炭化水素の熱分解の経路からの生成とは異なる。 CH_4 発生量が比較的少ないため大きな差とはならないが、実際には平衡温度から誤差が生じている。今後、ガス化温度の予測について精度を向上していくためには、平衡計算の中に CH_4 に関連する反応については、仮想的に計算温度を下げるアプローチ温度の考え方を取り入れることも有効であると考えられる。あるいは、将来的に炭化水素の反応経路を導入することも現象をより厳密に再現するためには必要であるものと考えられる。

また、 CH_4 以外にも C_2H_4 や C_2H_6 等、より高分子の炭化水素についても、生成ガスに含まれることがわかっており、また、芳香族であるタールも発生する。特に芳香族の熱分解により生成するものと考えられる C_2H_4 は 1%以上生成ガスに含まれていることがわかっている。以上の炭化水素が分解しなかった場合、メタノール等の触媒合成反応にも使われず燃焼による熱利用のみとなる。また、タールが多量に発生すると系内の閉塞等につながる。このため、化学反応解析ソフトである CHEMKIN 等を用いて、これらの炭化水素の発生濃度についても同時に計算できれば、より正確な液体燃料の合成量計算や機器設計が可能となるものと考えられる

6.2 バイオマスチャーガス化モデル構築及びリサイクルによる効率向上

チャーリサイクルによる更なるガス化効率向上のため、2t/日試験プラント等で得られたバイオマスチャーについて $900\sim 1,000^\circ\text{C}$ で H_2O と O_2 をガス化剤として生成した 4 種類のバイオマスチャーのガス化反応速度を、DTF を用いて計測した。試験サンプルは反応性が比較的高い亜瀝青炭チャーに比べても約 5 倍大きく、高い反応性をもっていた。この高い反応性は、かなり低いガス化剤分圧 (0.05MPa) でも維持され、元々のバイオマスチャーの反応性が高いだけでなく、急速熱分解の影響やアルカリ金属炭酸塩の影響であることが示唆された。また、本結果については、 O_2 及び水蒸気による部分燃焼ガス化によ

り、チャー表面の活性点がより活性化した可能性もある。このため、次の研究として N_2 雰囲気中で熱分解して得られたチャーとの比較を行うことも有効と考えられる。類似の研究結果も多数得られるものの、ガス化温度や熱分解条件、昇温速度やバイオマス種類等、全て一致するデータは少なく、より現象を把握するためにも重要であるものと考えられる。

チャー粒子表面が多孔質であり、ガス化が反応しても粒子径は一定であり、反応速度の挙動からランダムポアモデルを適用し、スギ木部の反応速度を定式化した。さらに、 CO_2 ガス化、 H_2O ガス化ともに反応速度は、広葉樹 > スギ木部 > (スギ樹皮、シバ) であることが示され、灰中アルカリ金属、O/C、C/H の指標で整理することが示された。今後、更に多数のバイオマスチャーでのデータを取得することで、これらの指標を用いてバイオマスチャーの反応率を予測することが可能になるものと考えられる。

また、この DTF 計算結果から 240kg/日試験設備にチャーリサイクル系を設計し、DTF で求めた計画設計条件とチャー反応率が一致したため、今後、DTF によりバイオマスの反応速度を計測すれば、リサイクル条件が決定できることになることが示された。本結果で実プラントの設計が可能である。

最終的に、100t/日規模の商用機を想定したメタノール合成収率の検討を行った結果、水蒸気温度を $600^\circ C$ とすることで、2t/日試験プラントでは 20% であったメタノール合成収率が、40% を超える結果となった。

ただし、まだ効率向上が必要であるとともに、本検討ではメタノール収率がある酸素量でピークを持つ結果となっている。試験に用いたスギ木部等は、試験用に性状をそろえて購入したものであり、ガス化特性も安定していた。一方、商用規模で使用する場合には、異物の混入や含有水分量等も異なり、また、樹種も様々であることから、粉碎特性も異なる。このため、同一のガス化条件で運転している場合でも、生成ガスが不安定となり、結果としてメタノール合成収率が低下するとともに、場合によっては強い発熱反応であるメタノール合成反応が急激に進行して触媒温度が急上昇し、触媒が使用不能となる懸念もある。このため、生成ガス性状を安定させる方策が必要となる。

今後の展開として、本文中では議論していないものの、手段としてはシフト反応触媒の利用、メタン（炭化水素）分解触媒の利用が考えられる^[13]。シフト

反応触媒は作動温度が 200～500℃であり、スクラバ前に設置したほうが効率は良いものの、触媒が被毒する懸念がある。一方、ガス精製後に設置する場合には、ガスを昇温するとともに水蒸気を添加する必要がある。以上の検討を行い、シフト反応触媒設置により、 H_2 を増加させてメタノール合成に適したガス組成とするとともに、生成ガス性状が変動しても安定した運用が可能となると考えられる。また、シフト反応触媒を用いた場合でも O_2/H_2O によるガス化は、添加する水蒸気量や触媒量の低減には有効である。また、メタン分解触媒の利用も有効であると考えられる。メタン分解触媒は炭化水素についても同時に CO まで分解するため、炭化水素に変換していた C もメタノール合成時に利用が可能になる。一方で、シフト反応も同時に進行したり、メタノール合成後のオフガス量が減少して、プラント内のヒートバランスが不成立になったりする懸念があるため、システム全体としての統合が重要と考えられる。何れのケースも、更なる高効率化を図り、コスト低減するために有効なプロセスと考えられる。

6.3 放射性物質汚染地域へのバイオマスガス化プロセスの適用

最後に、放射性物質汚染地域におけるエリアンサス等のエネルギー作物栽培およびガス化発電利用の可能性検討及びボトルネックの抽出を行った。

基礎ガス化試験の結果、エリアンサスを用いる場合、燃焼処理では 300～500℃でも分圧が高い $CsNO_3$ がガス化（還元）状態では分圧が低いため、後流機器への Cs 飛散が低減されることが示された。このため、ガス化プロセスは Cs 飛散防止にも有効であることが示唆された。一方、最終的な灰への Cs の濃縮率が高まるため、灰処理に留意が必要となるが、エリアンサスは灰量が少ないため、廃棄物量を低減できる。また、マスヒートバランス検討により、放射性物質を含んだ排水を排出しないバイオマスガス化発電プロセスが可能であることが示されたことから、灰や排水といった排出物を低減したプロセスが可能となることが示唆された。

また、放射性物質汚染地域でのコスト増加要因を考慮せずに、エリアンサスを栽培してガス化発電を行った場合には、老朽火力での発電単価と同等の価格

で事業が成立する可能性があることが、一次検討により示された。

以上の結果を受け、最終的に福島県浪江町の居住制限区域を例とし、適用の際にボトルネックとなる項目の検討を行った結果、居住制限地域での Cs 濃度では、ガス化プロセスから排出される灰中 Cs 濃度が長期管理・保管が必要となる 8,000Bq/kg を超えることが示された。今後、エリアンサスへの移行低減技術の開発、適用が望まれる。更には 8,000Bq/kg を下回ったとしても処分場選定に住民の理解が得られるかがわからないため、最も大きなボトルネックとなる。また、ガス化炉への Cs 浸透や各部への Cs 含有灰の堆積、放射性物質汚染地域でのエリアンサス栽培費用が課題となることが示された。

今後の展開として、まずは実際のプロセスでの検証を行う必要がある。本検討は N₂ 雰囲気での熱分解をガス化雰囲気として試験管スケールでの試験を実施しており、実際のガス化の際には昇温速度の違い等から Cs の挙動が異なる可能性が考えられる。また、本検討において、エリアンサスでは還元雰囲気では Cs の気相中分圧は低く、ガス化プロセスの有効性が示された。土壌の違い（特に Cl 濃度）により、Cs の分圧が高まる可能性があり、事前の土壌中成分の評価が必要である。

その後、具体的な立地、プラント手法を検討する必要がある。長期運用計画策定と作業人数を極力低減することがポイントとなるものと考えられる。

長期運用計画の策定においては、放射性物質濃度から農業再開可能までの年数を算出する。プラント償却期間より農業再開可能時期が遅ければ問題ないものの、比較的汚染が軽微な地域では農業再開が早期に可能となるため、林地残材等が集積される場所に設置する必要がある。当然ながら、今回の試験結果と土壌中の Cs 濃度から、廃棄物となる灰中 Cs 濃度を見積もる必要がある。

次に、放射性物質汚染地域での作業となることから、作業人数を極力低減について考慮が必要である。エリアンサス栽培に関しては、植込み時以外ほぼ冬場の刈取りのみとなっており、年間を通じた作業は必要がないものの、刈取りをいかに迅速に行うか、また、ガス化時に粉砕不要の刈取用機器の開発も考える必要がある。次に、プラント遠隔監視による運転が重要と考えられる。プラント運転時には通常は定期的に現場を巡回し、異常がないかを点検する必要があるものの、いかに異常を検知するかも含めて遠隔監視を行う必要がある。ま

た、特に供給プロセスについては機械だけでの作業は難しく、最低限の作業者での供給プロセス開発が重要となるものと考えられる。

以上を検討のうえ、危険作業の手当ても含めた実際のコストを見積もり、必要に応じて補助金申請を行う必要がある。また、本事業に当たってはエリアンサスによる農地土壌の養分収奪が少ないこと等、農家の方々への十分な説明と理解が必要である。

6.4 研究全体の総括

バイオマスガス化液体燃料製造プロセスの 2t/日試験プラント運転結果からガス化モデルを構築し、また、DTF による基礎試験によりガス化チャーモデルを構築し、ガス化試験を実施しなくてもガス組成の検討を行うことが可能となるとともに、実機プラントの設計、運用にも目処が得られた。ガス組成検討結果は、メタノール合成効率検討のみでなく、ガスエンジン運転条件やタール、排水発生量、排出灰中各成分濃度算出に展開可能である。また、チャーリサイクル技術の確立により、少なくとも 4%程度の発電効率向上、3~10%のメタノール合成収率向上に寄与するとともに、排出灰量の低減が可能となった。

放射性汚染物質汚染地域でのエリアンサス栽培とバイオマスガス化プロセスの適用では、 $CsNO_3$ が低温で生成しないために、ガス化時の後流機器への飛散のリスクが小さいことが示された。また、放射性物質に由来するコスト悪化要因を考慮せずに、上記プロセス検討結果をもとに経済性試算を行った結果、エリアンサス栽培とガス化発電プロセスの組合せが、有効な手段の一つであることが示された。更には、土壌からエリアンサスへの放射性物質の移行係数は小さく、バイオレメディエーションは難しいものの、放射性物質汚染地域でのエネルギー作物として活用が有効であることが示された。

一方、福島県浪江町の Cs 汚染レベルでは、プラント排出灰中の Cs 濃度が、法律上長期保管・管理が必要な 8,000Bq/kg を超えてしまい、灰処分が最も大きなボトルネックとなることが示された。また、栽培費用についても農家の収入面や放射性物質汚染地域という観点から費用が膨らみ、事業性のネックとな

る可能性がある。また、プラント運用時には、プラント設備各所に堆積する灰やガス化炉内耐火材への Cs 浸透が、稼働率確保の上でネックとなる可能性が高いことが示された。

バイオマスガス化プロセスの今後の技術開発のポイントとしては、タール(炭化水素)分解触媒やシフト反応触媒による生成ガス組成調整が挙げられる。タール分解触媒を用いることで、タール析出による閉塞リスクを低減するとともに、プラント効率向上を図ることができる。また、各触媒を用いることで、バイオマス性状が変動した場合でも、安定したガス組成を得ることが可能となるものと考えられる。

放射性物質汚染地域への適用の観点においては、エリアンサス栽培時の土壌からの Cs 移行低減技術の開発が課題となると考えられる。現状の福島県浪江町の汚染レベルでは灰処理がボトルネックになるため、土壌中の K 濃度増加や土壌中の Cs 固定等が有効な手段になりえると考えられる。

また、エリアンサス刈取り時の労力が削減でき、かつ流動層ガス化炉への投入時に粉砕が不要となるような刈取技術の開発が重要である。このことにより、栽培作業の負担を低減するとともに、粉砕プロセスでの Cs を含んだ微粉飛散防止に寄与できる。

ガス化プロセスにおいては、ガス化炉及び生成ガス流路中の耐火材選定・開発、及び Cs 浸透・堆積防止技術の開発が重要となる。耐火材は一般に表面が粗く、灰堆積が起こりやすい上に、ガス中 Cs が浸透しやすい構造となっている。従って、表面構造が滑らかで、Cs 浸透が起こりにくい耐火材の開発が望まれる。あるいは、ガス化時における Cs 浸透は不可避と考えられるため、交換が容易な耐火材施工方法の開発も有効であるものと考えられる。また、材料だけでなく、空気あるいは N₂ 噴出孔を壁面に多数設置することでエアカーテンを生じさせ、Cs 浸透、堆積を防止するといった操作も有効であるものと考えられる。

放射性物質汚染地域は今後、数十年間以上にわたって対峙すべき問題であり、以上の技術開発により、更に有効なガス化プロセスとしていくことが重要であると考えられる。

Appendix. ランダムポアモデルの導出方法

本研究において、ガス化反応を予測するための重要なモデルのひとつであるランダムポアモデルの導出方法^[35]について、付録としてまとめる。

本モデルでは、チャー粒子表面に比べて細孔の表面積が十分に大きく、細孔内の拡散速度は反応速度に比べて十分に大きいと仮定する。このため、反応はチャーの細孔表面でのみ起こり、かつ、均一に反応が進行することになる。チャーの細孔は円柱状であると仮定し、初期の細孔が反応の進行とともに成長するとする。

r を円柱表面半径、オーバーラップがない場合の総細孔長さを L_E 、細孔サイズ分布を $f(r)$ 、 S_E 、 V_E を単位空間体積当たりの表面積、体積とすると、各々、以下の式であらわされる。

$$L_E = \int_0^{\infty} f(r) dr \quad (1)$$

$$S_E = 2\pi \int_0^{\infty} r f(r) dr \quad (2)$$

$$V_E = \pi \int_0^{\infty} r^2 f(r) dr \quad (3)$$

全ての円柱が壊れず、新たに作られないと仮定すると、成長する円柱は以下の式であらわされる。

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} \left[f \frac{dr}{dt} \right] = 0 \quad (4)$$

ここで、円柱が同一方向にランダムに並んでおり、各々半径方向に一部オーバーラップしながら成長していくモデルを考える。

まず、オーバーラップがない状態で式の導出を続ける。チャー表面反応速度と細孔表面積が比例すると仮定すると、以下の関係が得られる。

$$\frac{dr}{dt} = k_s C^n \quad (5)$$

ここで、 k_s はチャー表面反応速度、 C は気相中のガス化剤濃度を示し、反応速度はガス化剤濃度の n 乗に比例するとする。このため、式(4)、式(5)から以下の式が導出される。

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -k_s C^n \frac{\partial f}{\partial r} \quad (6)$$

$f(0) = f(\infty) = 0$ として、式(1)と式(6)から、以下の式が導かれる。

$$\frac{dL_E}{dt} = 0 \quad (7)$$

式(6)に $2\pi r$ をかけ、式(1)、式(2)から、以下の式が得られる。

$$\frac{dS_E}{dt} = 2\pi k_s C^n L_E \quad (8)$$

同様に式(6)に πr^2 をかけ、式(3)から、以下の式が得られる。

$$\frac{dV_E}{dt} = k_s C^n S_E \quad (9)$$

式(7)、(8)、(9)から、以下の解が得られる。

$$S_E = \sqrt{S_{E0}^2 + 4\pi L_{E0}(V_E - V_{E0})} \quad (10)$$

$$V_E = V_{E0} + S_{E0}(k_s C^n t) + \pi L_{E0}(k_s C^n t)^2 \quad (11)$$

実際には、固体表面反応はオーバーラップしていない面で起こる。ここで、 L_{E0} 、 S_{E0} 、 V_{E0} は初期条件 $t = 0$ での L_E 、 S_E 、 V_E を示す。

ここで、Avrami は、円柱がオーバーラップした実際の反応が起こる単位体積当たりの細孔の体積 V の変化は、上記 L_E を用いて、以下の式で表されると提唱した^[170]。

$$dV = (1 - V)dV_E \quad (12)$$

本式により様々な式が派生した^[171-172]。また、その後、Bhatia らは統計処理から得られた本関係について、細孔数が少ない場合、初期の反応速度が一致しない可能性があることを見出している^[173]。しかし、チャーは多孔質であり、十分な数の細孔数が存在するとして、本式を用いた。

$V \rightarrow 0$ のときには $V_E \rightarrow 0$ となることから、式(12)を積分すると、オーバーラップがあるときとない時の関係が以下のように得られる。

$$V = 1 - \exp(-V_E) \quad (13)$$

チャー表面反応速度が表面積に比例することから、以下の関係が得られる。

$$dV_E = S_E (k_s C^n) dt \quad (14)$$

$$dV = S (k_s C^n) dt \quad (15)$$

式(12)、(14)、(15)から以下の関係が得られる。

$$S = S_E (1 - V) \quad (16)$$

ここで、オーバーラップする部分が dV 増えると、新たに交差部分が増えた際の細孔長さ変化は、以下の式で表される。

$$dL = -\frac{L}{(1-V)} dV \quad (17)$$

$V=0$ のときは、オーバーラップがないため、以下の関係が成立する。

$$\lim_{V \rightarrow 0} L = L_E \quad (18)$$

境界条件(18)を用いて式(17)を積分すると、以下の式が得られる。

$$L = L_E (1 - V) \quad (19)$$

式(13)、式(16)、式(19)と、式(10)、式(11)を組み合わせると、初期単位空間体積当たりの細孔体積 V_0 を用いて、以下の式が得られる。

$$\frac{S}{S_0} = \left(\frac{1-V}{1-V_0} \right) \sqrt{1 - \frac{4\pi L(1-V_0)}{S_0^2} \ln \left(\frac{1-V}{1-V_0} \right)} \quad (20)$$

$$V = 1 - (1 - V_0) \exp \left[-\frac{k_s C^n t}{(1 - V_0)} (S_0 + \pi L_0 k_s C^n t) \right] \quad (21)$$

ここで、球形粒子の反応式は、チャーの初期粒子径 R_0 を用いて、以下のとおりあらわされる^[174-175]。

$$1-X = \left(\frac{1-V}{1-V_0} \right) \left(1 - \frac{k_s C^n t}{R_0} \right)^3 \quad (22)$$

式(20)、式(21)、式(22)を、細孔率 ε を用いて、次の初期条件で組み合わせ無次元化すると、

$$V_0 = \varepsilon_0 \quad (23)$$

以下の式が得られる。

$$\frac{S}{S_0} = \frac{1-X}{\left(1 - \frac{\tau}{\sigma}\right)^3} \sqrt{1 - \psi \ln \left[\frac{1-X}{\left(1 - \frac{\tau}{\sigma}\right)^3} \right]} \quad (24)$$

$$X = 1 - \left(1 - \frac{\tau}{\sigma}\right)^3 \exp \left[-r \left(1 + \frac{\psi\tau}{4}\right) \right] \quad (25)$$

ここで、各無次元数 (τ : 無次元時間、 σ : 粒子径パラメータ、 ψ : 構造パラメータ) を用いて以下のように示される。

$$\tau = \frac{k_s C^n S_0 t}{(1-\varepsilon_0)} \quad (26)$$

$$\sigma = \frac{R_0 S_0}{(1-\varepsilon_0)} \quad (27)$$

$$\psi = \frac{4\pi L(1-V_0)}{S_0^2} \quad (28)$$

最後に、 $\sigma \rightarrow \infty$ とすると、式(25)は以下のように変形できる。

$$\frac{dX}{d\tau} = (1-X) \sqrt{1 - \psi \ln(1-X)} \quad (29)$$

参考文献

- [1] 山本ら、“他地域型世界土地利用エネルギー・モデルによるバイオエネルギー供給可能量の評価”、研究報告 Y98023、電力中央研究所（1999）
- [2] 市川監修、“バイオマスリファイナリー触媒技術の新展開”、株式会社 CMC 出版（2011）
- [3] 産業技術総合研究所、平成 14 年度年報#658（2002）
- [4] IEA Bioenergy, Annual Report 2012, IEA（2012）
- [5] 山田ら、“バイオマスだき流動床ボイラの特長と運転実績”、三菱重工技報、Vol.39-3、p.144-147（2002）
- [6] 川崎バイオマス発電株式会社 HP 内
<http://www.kawasaki-biomass.jp>
- [7] 菅沼ら、“平成 24 年度における重要なエネルギー事項、ボイラの動向－火力発電用ボイラ”、日本エネルギー学会誌、Vol.92、p.822-825（2013）
- [8] 菅野ら、“国内における小規模木質バイオマス発電の動向”、スマートプロセス学会誌、Vol.3-2、p.115-122（2014）
- [9] 科学技術・学術政策研究所、Science & Technology Trends, p.7 May, 2010
<http://data.nistep.go.jp>
- [10] Editor H.A.M. Knoef、“Handbook of Biomass Gasification”、BTG Biomass Technology Group、(2005)、ISBN: 90-810068-1-9
- [11] 資源エネルギー庁、「これまでの議論を受けて：自動車燃料としてのバイオ燃料・水素の活用について」資料、平成 24 年 4 月
- [12] 「バイオ燃料導入に係る持続性可能性基準等に関する検討会」報告書、平成 22 年 3 月 5 日、経済産業省
- [13] Hofbauer H. et al., Proceedings of 15th European Biomass Conference & Exhibition, p.1898-1901（2007）
- [14] 第 2 世代バイオ燃料製造技術の研究開発に関する報告書、財団法人 石油産業活性化センター（2007）
- [15] Jan Brandin et al.、“Small Scale Gasification: Gas Engine CHP for Biofuels”、Swedish Energy Agency Report、Växjö/Lund (2011)

- [16] バイオマスエネルギー導入ガイドブック（第3版）、独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構（2010）
- [17] 深谷ら、“バイオマスを用いた熱分解ガス軽油着火過給エンジンにおける燃焼および廃棄特性”、日本機械学会論文集（B編）、73巻730号、p.65-72（2007）
- [18] 伊藤、“除染技術 放射性物質汚染土壌の現状と多機能盛土による保管対策”、粉体技術、Vol.4-10、p.980-986（2012）
- [19] NIRS, 放射線被ばくの早見図(2013)
<http://www.nirs.go.jp/data/pdf/hayamizu/j/20130502.pdf>
- [20] 文部科学省、“日常生活と放射線”、放射線医学総合研究所 HP
<http://www.mext.go.jp>
- [21] 森口、“がれきの山からの出発 放射性物質で汚染された廃棄物への対処”、科学、Vol.82-4、p.412-418（2012）
- [22] 小山ら、“粒子・流体プロセス部会の最新動向と活動報告－震災復興への粒子・流体プロセス工学的アプローチ－福島第一原子力発電所における汚染水処理技術”、化学工学、Vol.78-11、p.812-814（2014）
- [23] 三村ら、“ゼオライトを主体とした高選択性吸着材による後汚染水の処理”、ゼオライト、Vol.31-4、p.115-124（2014）
- [24] 三村ら、“(1)ゼオライトによる放射性核種の選択的分離・固化”、日本イオン交換学会誌（Web）、Vol.22-3、p.96-108（2011）
- [25] 松倉、“放射性物質対策技術 汚染水中の放射性物質吸着材の開発”、JETI、Vol.61-13、p.115-118（2013）
- [26] 井上ら、“放射性物質の除染技術”、Hedoro、Vol.115、p.14-19（2012）
- [27] 三村、“放射能後汚染水処理に係る検討事例”、粘土科学、Vol.50-2、p.45-48（2011）
- [28] 吉澤、“放射性セシウム吸着ゼオライト不織布の開発”、紙パルプ技術タイムズ、Vol.55-8、p.86-87（2012）
- [29] 矢野、“セラミックスによる放射性廃棄物の処理方法 編集委員会からの震災復興に対するメッセージ”、セラミックス、Vol.47-11、p.876-878（2012）

- [30] 野口ら、“calix[4]crown[6]ether polyamide nanosheet の構築及びセシウム捕捉能の評価”、第 94 回日本化学会講演予稿集、p.664 (2014)
- [31] 三村ら、“(2)セシウム高除染用吸着材の物性及び吸着特性”、日本イオン交換学会誌 (Web)、Vol.23-1、p.6-20 (2012)
- [32] Aweal MR et al., “Radioactive cesium removal from nuclear wastewater by novel inorganic and conjugate absorbents”, Chem Eng J, 242, p.127-135(2014)
- [33] 西岡、“震災復興に貢献する粉体技術 無機系廃棄物を原料としたセシウムおよびストロンチウム吸着剤の合成と評価”、粉体技術、Vol.5-9、p.802-806 (2013)
- [34] 井上、“放射性セシウムの水中への溶出と吸着剤の開発”、Hedoro、Vol.116、p.19-30 (2013)
- [35] 横山ら、“バーミキュライトによる放射性セシウムの吸着に関するレビュー”、粘土科学、Vol.50-2、p.37-40 (2011)
- [36] 山内ら、“水溶液系におけるセシウムイオンの木炭への吸着現象 (III) – 吸着媒体から溶出する金属イオンの影響 –”、第 65 回日本木材学会大会発表要旨集(2015)
- [37] 椿ら、“粒子・流体プロセス部会の最新動向と活動報告 – 震災復興への粒子・流体プロセス工学的アプローチ – 汚染水浄化、汚染土壌減容化のキーテクノロジーは固液分離技術”、化学工学、Vol.78-11、p.815-817 (2014)
- [38] 山内ら、“水溶液系におけるセシウムイオンの木炭への吸着現象 (II) – 共存する 1 族及び 2 族元素イオンの影響 –”、第 64 回日本木材学会大会研究発表要旨集 (CD-ROM)、Q13-P-06 (2014)
- [39] 山内ら、“水溶液系におけるセシウムイオンの木炭への吸着現象”、第 63 回日本木材学会大会研究発表要旨集 (CD-ROM)、Q28-P-PM22 (2013)
- [40] Kosaka et al., “Removal of radioactive iodine and cesium in water purification processes after an explosion at a nuclear power plant due to the Great East Japan Earthquake”, Water Res., Vol.46-14, p.4397-4404(2012)

- [41] 椿、“大震災と環境への取り組み 放射能汚染土壌の大量その場除染技術の開発”、ケミカルエンジニアリング、Vol.57-6、p.443-446 (2012)
- [42] 笠井ら、“放射線グラフト重合装置を用いたセシウム吸着材の作製とフィールド試験”、日本原子力機構開発機構 JAEA-Technology (Web)、2013-046 (2014)
- [43] 山田ら、“復興と五輪に貢献するコンクリート 2. 復興最前線 環境省事業へのセメント・コンクリート技術の貢献：除染と放射性物質で汚染した廃棄物の処理・処分”、コンクリート工学、Vol.53-1、p.52-55 (2015)
- [44] 橘高ら、“放射性物質の封じ込めとコンクリート材料の安全利用について”、コンクリート工学、Vol.52-11、p.984-991 (2014)
- [45] 坂本ら、“コンクリートによる放射線の遮蔽とコンクリート製容器の開発”、太平洋セメント研究報告、Vol.163、p.59-65 (2012)
- [46] 藤倉ら、“高性能放射線遮蔽コンクリート容器の開発と実証試験”、フジタ技術研究報告、Vol.48、p.61-66 (2012)
- [47] 万福ら、“放射性廃棄物などを封入するコンクリート製容器による放射線低減試験”、農業農村工学会誌、Vol.80-4、p.304-305 (2012)
- [48] 森本ら、“震災により生じたコンクリートがれきの再生コンクリートとしての再利用に関する検討”、奥村組技術研究年報 (CD-ROM)、Vol.40 (2014)
- [49] 村上ら、“放射性セシウムを含む廃棄物等を対象とした海面処分場に用いる遮水地盤材料の研究”、地盤工学ジャーナル(Web)、Vol.10-1、p.17-21 (2015)
- [50] 渡邊ら、“安定化した放射性セシウム付着飛灰の埋設処理について”、化学系学協会東北大会プログラムおよび講演要旨集、p.152 (2014)
- [51] 福島県農林水産部、“避難指示区域における資源作物の生産及びエネルギー化に関する方針” (2013)
- [52] 保高徹生ら、“福島県内の除染実施区域における除染の費用に関する解析”、産総研レポート(2013)
- [53] 杉内ら、“放射性セシウムの除染 (物理的、化学的手法による分離・濃縮) 方法の開発”、福島県ハイテクプラザ試験研究報告 (Web)、p.30-33 (2013)
- [54] 木下ら、“放射性セシウム汚染土壌の減容化”、Hedoro、121、p.42-45 (2014)

- [55] 三苦ら、“ナノカルシウムによる放射性セシウム汚染土壌の除染技術”、デ
コミッションング技報、p.24-29 (2013)
- [56] 長縄、“ポリイオン／粘土を利用した汚染土壌中の放射性セシウムの除去”、
粘土科学、Vol.50-2、p.52-57 (2011)
- [57] Jinza et al., “Technology for Dry Decontamination and Volume Reduction
of Contaminated Dirt”, Fuji Elect. Rev., Vol.59-2, p.140-143(2013)
- [58] 木俣ら、“高性能洗浄装置を用いた放射能汚染度の除染および減容化技術の
性能確認”、若築建設土木技術年報、Vol.21-1、p.1-8 (2012)
- [59] 木間ら、“太平洋セメントグループにおける放射性物質の除染・浄化・遮蔽
に関する取り組み”、月刊コンクリートテクノ、Vol.32-1、p.23-26 (2013)
- [60] 毛利、“最新の土壌地下水浄化技術 土壌洗浄を用いた放射性物質汚染土壌
の効率的な浄化・減容化処理”、環境浄化技術、Vol.11-5、p.4-8 (2012)
- [61] 横山ら、“放射能除染技術 放射性物質による環境汚染の対策技術 除染除去
物の減容化と保管・処分技術”、環境浄化技術、Vol.11-6、p.12-17 (2012)
- [62] 山内、“放射能除染技術 放射能土壌の高速除染処理システム 放射能粘土質
土壌の除染処理と減容化技術”、環境浄化技術、Vol.11-6、p.34-38 (2012)
- [63] 中、“[東日本大震災からの復興に向けた農林水産技術の課題]放射性物質が
降下した水田の物理的除染技術”、農林水産技術研究ジャーナル、Vol.35-3、
p.55-58 (2012)
- [64] 松波ら、“温帯でも高バイオマス生産が可能な新規セルロース系資源作物
「エリアンサス」”、農業および園芸、88-8、p.822-828 (2013)
- [65] 福島県浪江町 HP 内 (2015 年 6 月 30 日現在)
<http://www.town.namie.fukushima.jp/soshiki/2/namie-factsheet.html>
- [66] 大橋ら、“水蒸気改質反応用触媒の反応特性”、日本原子力研究所報告
JAERI-Tech 2003-046 (2003)
- [67] Ogi T, “Gasification of oil palm residues (empty fruit bunch) in an
entrained-flow gasifier”, Fuel, Vol.104, p.28-35 (2013)
- [68] 一般財団法人 石炭エネルギーセンター コール・サイエンス・ハンドブッ
ク、“石炭のガス化とは” (HP 内)
<http://www.jcoal.or.jp/coaldb/shiryo/other/c3-5.pdf>

- [69] Nakagawa H, Harada T, Ichinose T, Takeno K, Matsumoto S, Kobayashi M, and Sakai M: Biomethanol production and CO₂ emission reduction from forage grasses, trees and residues of crops, Proceeding of 3rd Symposium on Greenhouse Gases and Carbon Sequestration in Agriculture and Forestry 2005.
- [70] Y. Kobayashi et al., Mitsubishi Heavy Industries Technical Review, 40, 4 (2003).
- [71] H. Yukawa edit., Technological Trend in Energy Generation from Biomass, Chapter 1 and 3, CMC Publishing Co., Ltd (2001).
- [72] Guerrero, M.; Ruiz, M. P.; Millera, A. M.; Alzueta, U.; Bilbao, R. *Energ. Fuels*, 2008, 22, 1275–1284.
- [73] Savova, D.; Apak, E.; Ekinici, E.; Yadim, F.; Petrov, N.; Budinova, T.; Razvigorova, M.; Minkova, A. *Biomass Bioenerg.*, 2001, 21, 133–142.
- [74] Arjmand, C.; Kaghazchi, T; Latifi. S.; Soleimani, M. *Chem. Eng. Technol.*, 2006, 29, 986–991.
- [75] Li, Z.; Capart, R.; Gelus, M. *Biomass Energ. Ind.*, 1990, 2, 760–764.
- [76] Azargohar, R.; Dalai, A. K. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, 110, 413–421.
- [77] Risnes, H.; Fjellerup, J.; Henriksen, U.; Moilanen, A.; Norby, P.; Papadakis, K.; Posselt, D.; Sorensen, L. *Fuel* 2003, 82, 641–651.
- [78] Dayton, D.; French, R.; Milne, T. *Energ. Fuels*, 1995, 9, 855–865.
- [79] Dayton, D.; Jenkins, B.; Turn, S.; Bakker, R.; Williams, R.; Belle-Oudry, D.; Hill, L. *Energ. Fuels*, 1999, 13, 860–870.
- [80] Chemstations 社 HP
www.chemstations.com/
- [81] Lin, W.; Krusholm, G.; Dam-Johansen, K.; Musahl, E.; Bank, L. *Proc. 14th Int. conf. of FBC*, 1997, 831.
- [82] 関野ら、“元素組成と化学成分から見た針葉樹樹皮チップ発熱量の特長およびボイラー燃料としての発熱量変動範囲”、木材学会誌、Vol.57-2、p.101-109 (2011)

- [83] Sarofim, A. F. and Flagan, R. C., *Progress in Energy and Combustion Science*, 2-1, 1 (1976).
- [84] 武野ら、“バイオマスの熱分解特性および熱分解物質のガス化反応シミュレーション”、*日本機械学会論文集 (B編)*、72 巻 715 号 (2006)
- [85] Chen G, Yu Q, Sjoestroem K. Reactivity of char from pyrolysis of birch wood. *J Anal Appl Pyrolysis* 1997;40/41:491-9.
- [86] Shim HS, Hurt RH. Thermal annealing of chars from diverse organic precursors under combustion-like conditions. *Energy & Fuels* 2000;14:340-8.
- [87] Zolen A, Jensen AD, Jensen PA, Dam J. Experimental study of char thermal deactivation. *Fuel* 2002;81:1065-75.
- [88] Bhat A, Bheemarasetti JVR, Rao TR. Kinetics of rice husk char gasification. *Energy Conversion and Management* 2001;42:2061-9.
- [89] Kajitani S, Hara S, Matsuda H, Gasification rate analysis of coal char with a pressurized drop tube furnace. *Fuel* 2002;81:539-46.
- [90] Colomba DB, Federico B, Carmen B. Reactivities of some biomass char in air. *Carbon* 1999;37:1227-38.
- [91] Truls L, Krister S. Modelling of Char-gas reaction kinetics. *Fuel* 1997;76:29-37.
- [92] Devi TG, Kannan MP. Gasification of biomass chars in air – effect of heat treatment temperature. *Energy & Fuels* 2000;14:340-8.
- [93] Feng J-W, Zhang S, Maciel GE. EPR investigations of the effect of inorganic additives on the charring and char/air interactions of cellulose. *Energy and Fuels* 2004;18:1049-65.
- [94] Encinar JM, Gonzalez JF, Rodriguez JJ, Ramiro MJ. Catalyzed and unanalyzed steam gasification of eucalyptus char. Influence of variables and kinetic study. *Fuel* 2001;80:2025-36.
- [95] Takashima R, Yokohama K, Takeno K, Akimoto A. Construction of a Char Gasification Reaction Model at High Temperature and High H₂O Partial Pressure. *Proceedings of ICCS&T 2005*.

- [96] Bhatia SK, Perlmutter DD. A Random Pore Model for Fluid-Solid Reactions: I. Isothermal, Kinetic Control. *AIChE J* 1980;26:379.
- [97] Ahn DH, Gibbs BM, Ko KH, Km JJ. Gasification kinetics of an Indonesian sub-bituminous coal-char with CO₂ at elevated pressure. *Fuel* 2001;80:1651-58.
- [98] Peterson EE. Reaction of Porous Solids, *AIChJ*, 3, 442(1957)
- [99] Liu G et al., "Model analysis for combustion characteristics of RDF pellet", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, Vol.12-3 (2002)
- [100] 流動層ハンドブック、日本粉体工業技術協会編、培風館 (1999)
- [101] 芦澤ら、油中改質バイオマスのガス化反応速度、日本エネルギー学会大会講演要旨集、Vol.13(2004)
- [102] 梶谷ら、農林系バイオマスの高効率利用に向けたガス化反応特性、日本エネルギー学会大会講演要旨集、Vol.13(2004)
- [103] Takarada T, Ida N, Hioki A, Kanbara S, Yamamoto M, Kunii K. Estimation of gasification rate of coal chars in steam-nitrogen atmosphere. *Nenryo-kyokaishi* 1988;67:1061-9.
- [104] Klose W, Woelki M. On the intrinsic reaction rate of biomass char gasification with carbon dioxide and steam. *Fuel* 2005;84:885-92.
- [105] Ye DP, Agnew JB, Zhang DK. Gasification of a South Aistralian low-rank coal with carbon dioxide and steam: kinetics and ractivity studies. *Fuel* 1998;77:1209-19.
- [106] Johnson JL. Fundamentals of coal gasification, chemistry of coal utilization. Wiley Interscience, New York, 1981.
- [107] Zhang Y, Ashizawa M, Kajitani S, Miura K. Proposal of a semi-empirical kinetic model to reconcile with gasification reactivity profiles of biomass chars. *Fuel* 2008;87:475-81.
- [108] Cetin E, Gupta R, Moghtaderi B. Effect of pyrolysis pressure and heating rate on radiata pine char structure and apparent gasification reactivity. *Fuel* 2005;84:1328-34.

- [109] Zanzi R, Sjoestroem K, Bjoernbom E. Rapid high-temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor. *Fuel* 1996;75:545-50.
- [110] Marquez MF, Cordero T, Rodriguez MJ, Rodriguez JJ. CO₂ and steam gasification of a grapefruit skin char. *Fuel* 2002;81:423-9.
- [111] Russell NV, Gibbins JR, Man CK, Williamson J. Coal char thermal deactivation under pulverized fuel combustion conditions. *Energy & Fuel* 2000;14, 883-8.
- [112] Russell NV, Gibbins JR, Williamson J. Structural ordering in high temperature coal chars and the effect on reactivity. *Fuel* 1999;78, 803-7.
- [113] Bardet, M.; Hediger, S.; Gerbaud, G.; Gambarelli, S.; Jacquot, J. F.; Foray, M. F.; Gabelle, A. *Fuel* 2007, 86, 1966–1976.
- [114] Paris, O.; Zollfrank, C.; Zickler, G. A. *Carbon*, 2005, 43, 53–66.
- [115] Matsumoto K. et al., “Development of a 2 ton/day-scale test plant for total operation study of woody biomass gasification and liquid fuel synthesis”, *Proceedings of 15th European Biomass Conference & Exhibition, 1945-1950* (2007)
- [116] 横山ら、“バイオによる放射能除染への挑戦 微生物と植物を用いた農耕地からの放射性セシウムのレメディエーションの試み”、*生物工学会誌*、Vol.92-6、p.276-280 (2014)
- [117] 榊原ら、“放射性物質汚染対策の最新動向と分析技術 放射性セシウム汚染された土壌のマツバイによるファイトレメディエーションの実用化研究”、*月刊産業と環境*、Vol.42-10、p.61-64 (2013)
- [118] 福田、“植物と放射性物質 牧草地の放射性物質と牧草への取り込み”、*グリーンエージ*、Vol.39-7、p.9-13 (2012)
- [119] Kobayashi M., Takeno K., Matsumoto K., Matsunami H., Tsuruta S., and Ando S., “Cesium transfer to Gramineae biofuel crops grown in a field polluted by radioactive fallout and efficiency of trapping the cesium stable isotope in a small-scale model system for biomass gasification” *Grassland Science*, 59, 173-181(2013)

- [120] 阿部ら、“浪江町田尻における燃料用バイオマス作物の栽培試験”(2014)
www.town.namie.fukushima.jp/.../life/6412_18597_misc.pdf
- [121] JAEA、除染モデル事業報告書(2012)
- [122] 一ノ瀬ら、“バイオマス粒子の抵抗係数およびボイラ内での運動予測”、化学工学会論文集、32, 2, p.173(2006)
- [123] Road J., Andersson K. G. Fogh C. L., Olsen S.K. Prip H., Junker H., Kirkegaard N., Jensen J. M., Grebenkov A. J. Solovjev V. N., Kolchanov G. G., Bida L. A. Klepatzky P. M. Pleshchenkov I. G., and Gvozdev A. A. “Power Production from Radioactively Contaminated Biomass and Forest Litter in Belarus – Phase 1b”, Riso National Laboratory (2000)
- [124] 土手ら、“逐次抽出法による一般廃棄物焼却灰中のセシウムの存在形態”、第 24 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集 (Web)、D6-1 (2013)
- [125] 倉持ら、“災害廃棄物等焼却施設での放射性セシウムの挙動とカルシウムの影響”、第 25 回廃棄物資源循環学会研究発表会要旨論文集 (Web)、(2014)
- [126] Zhang ら、“粒子・流体プロセス部会の最新動向と活動報告－震災復興への粒子・流体プロセス工学的アプローチ－福島第一原発事故により発生した放射能汚染バイオマスの安全な減量化とエネルギー回収、化学工学、Vol.78-11、p.812-814 (2014)
- [127] 横山ら、“粒子・流体プロセス部会の最新動向と活動報告－震災復興への粒子・流体プロセス工学的アプローチ－燃焼灰の燃焼過程シミュレーション”、化学工学、Vol.78-11、p.818-821 (2014)
- [128] 吉葉、“廃棄物処理プラント材料の開発動向－エネルギー供給拠点としての機能と課題”、電気製鋼、Vol.83-1、p.43-52 (2012)
- [129] 金原ら、“放射性物質で汚染された植物バイオマスの減容化総合処理システムの開発”、J. Environ Biotechnol、Vol.13-1、p.31-38 (2013)
- [130] 平山、“震災復興を支える技術への挑戦 メタン発酵によるバイオマス発電および土壌除染装置の開発”、設計工学、Vol.48-12、p.551-557 (2013)
- [131] 野池、“震災地域におけるメタン発酵によるエネルギー拠点の形成”、環境施設、Vol.129、p.22-26 (2012)

- [132] 野池、“震災復興に貢献するバイオマスエネルギー 震災復興地域におけるメタン発酵によるエネルギー拠点の形成”、用水と廃水、Vol.54-7、p.519-530 (2012)
- [133] 中島ら、“放射性セシウム含有バイオマスの減容化に関する研究”、鴻池組技術研究報告
- [134] 谷口ら、“ガス化発電システムを用いた災害廃棄物の処理とエネルギー利用”、工業加熱、Vol52-2、p.1-8 (2015)
- [135] 山田ら、“放射性物質の挙動からみた適正な廃棄物処理処分について 第3回 焼却処理過程における挙動と制御”、日廃振センター情報、Vol.12-3、p.12-15 (2012)
- [136] 石川、“焼却炉技術と関連機器 放射性廃棄物の焼却とその課題”、月刊産業と環境、Vol.42-8、p.73-80 (2013)
- [137] 加藤、“除染技術 HEPA フィルタと放射性物質”、粉体技術、Vol.4-10、p.1005-1011 (2012)
- [138] 辻、“ガスエンジンとガスタービンの複合による複合発電システムの最適化および高性能化”、日本機械学会論文集 (B 編)、70 巻、696 号、p.325-332 (2004)
- [139] 張其弼ら、“除染技術～物理分離・分級と土壌添加による低温加熱の有効性”、化学装置、5、p.16-21 (2014)
- [140] 川瀬、“除染技術 放射性物質の除染技術について”、粉体技術、Vol.4-10、p.971-979 (2012)
- [141] 国立環境研究所 HP 内、“焼却処理過程における挙動と制御”
http://www.nies.go.jp/shinsai/techrepo_r4_140414_6.pdf
- [142] 阿部ら、“回転表面熔融炉内の空間線量と耐火物内への放射性セシウムの浸透調査”、第1回環境放射能除染学会研究発表会 (2012)
- [143] 川本ら、“熱処理減容化等プロジェクト報告”、国立環境研究所 HP 内、NIES report, (2012)
www.nies.go.jp/shinsai/hokoku_netsu.pdf

- [144] 内閣府原子力被災者生活支援チーム、“避難指示区域の見直しについて”
(2013)
www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/pdf/.../131009_02a.pdf
- [145] NEDO、バイオマスエネルギー導入ガイドブック（第3版）（2010）
- [146] 服部ら、“資源作物エリアンサスの開発状況 飼料貯蔵法を活用した資源作物の貯蔵技術”、日本エネルギー学会誌、Vol.92-7、p.583-589（2013）
- [147] 加藤ら、“資源作物エリアンサスの開発状況 セルロース系資源作物エリアンサスの栽培状況”、日本エネルギー学会誌、Vol.92-7、p.577-582（2013）
- [148] 薬師堂ら、“放射性物質を含む作物残渣雑草枝葉等の安定減容技術”、農研機構年次報告(2012)
- [149] 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部廃棄物対策課長通知、“8,000kg/Bq を超え 100,000kg/Bq 以下の焼却灰等の処分方法に関する方針について（平成23年8月31日付）”
<http://www.env.go.jp/jishin/attach/no110831001.pdf>
- [150] 農水省、「農地土壌の放射性物質濃度分布図」の作成について（2014）
<http://www.s.affrc.go.jp/docs/press/141017.htm>
- [151] 古川ら、“バイオによる放射能除染への挑戦 土壌から作物へ、セシウムの移行とその要因”、生物工学会誌、Vol.92-6、p.284-286（2014）
- [152] 弘末ら、“福島県伊達市の樹木除染と果実への放射性セシウム移行抑制”、第64回日本木材学会大会研究発表要旨集(CD-ROM)、A15-02-1130(2014)
- [153] 池田ら、“ゼオライトスラリーによる植栽土壌改良の試み～放射能汚染土の除染対策とその効果”、安藤ハザマ研究年報（CD-ROM）、5（2014）
- [154] 久保田ら、“水田水口におけるモミガラ等を用いた用水中の放射性 Cs の除去効果”、農林工学研究所技報、Vol.214、p.123-133（2013）
- [155] Shin ら、“農業用水の放射性 Cs のリアルタイム予測と水管理への展開”、農業農村工学会誌、Vol.83-1、p.35-38（2015）
- [156] 角田ら、“世界最高効率三菱リーンバーンガスエンジン”、三菱重工技報、Vol.40-4、p.246-249（2003）
- [157] 電中研調査報告 W03042、“固定床バイオマスガス化発電の調査”
- [158] 電気新聞 H25/6/24 記事

- [159] 森田ら、“セルロース系バイオエタノール原料作物の研究戦略”、日本エネルギー学会誌、92、p.562-570 (2013)
- [160] 東、“福島市における熔融処理と東日本大震災について”、エバラ時報、Vol.242、p.16-18 (2014)
- [161] 吉田ら、“東日本大震災の復興を検証する－復興は着実に進んでいるのか福島の間蔵施設が抱える交通問題”、Int Assoc Traffic Sci、Vol.39-3、p.256-264 (2015)
- [162] 鈴木ら、“巨大地震時における廃棄物・衛生対策 災害に伴う 8,000 ベクレル以下の廃棄物処理について”、生活と環境、Vol.59-10、p.27-31 (2014)
- [163] 原ら、“木質バイオマスガス化発電システムの発電特性”、日本エネルギー学会誌、Vol.83、p.815-820 (2004)
- [164] フコク生命 HP 内、“日本の稲作農業”
http://www.fukoku-life.co.jp/economy/report/download/analyst_VOL215.pdf
- [165] 農業経営統計調査 平成 19 年産品目別経営統計 (2007)
<http://www.e-stat.go.jp/SG1/estat/List.do?lid=000001061833>
- [166] 小林ら、“災害に備える安全な環境を考える 里山再生に向けた放射性物質汚染の把握と対策の課題”、グリーン・エージ、Vol42-1、p.16-19 (2015)
- [167] 福島県 農林水産部、“東北地方の森林・林業は今、そしてこれから 福島県の森林・林業再生に向けて－震災からの復旧・復興の現状と課題”、森林技術、852 号、p.8-11 (2013)
- [168] 氏居ら、“浸水処理による除染の評価法”、第 64 回日本木材学会大会研究発表要旨集 (CD-ROM)、Q14-06-1100 (2014)
- [169] 瀬山ら、“浸水処理による木材除染の試み” 第 63 回日本木材学会大会研究発表要旨集 (CD-ROM)、Q28-P-PM21 (2013)
- [170] Avrami M, J. Chem. Phys., Kinetics of Phase Change. II. Transformation-Time Relation Distribution of Nuclei, 8, 212(1940)
- [171] Young DA. Decomposition of Solids, Pergamon Press, Oxford, England (1966)

- [172] Tompkins FC, Decomposition Reactions, in Treatise on Solid State Chemistry. Volume 4. Reactivity of Solids, Hannay NB ed., Plenum Press, New York (1976).
- [173] Bhatia SK et al., A Population Balance Approach to the Modeling of Solid Phase Reactions, AIChJ, 25, 298(1979).
- [174] Calvelo A, Kinetics of Gas-Solid Reactions, J. Catalysis, 17, 1(1970).
- [175] Szekely J et al., A Structural Model for Gas-Solid Reactions with a Moving Boundary, Chem. Eng. Sci., 25, 1091(1970)
- [176] 松波ら、“温帯の冬季におけるエリアンサス (*Erianthus arundinaceus* (L.) *Beauv.*) 体内の無機養分および非構造的炭水化物の動態”、日本草地学会誌、Vol.59-4、p.246-252 (2014)
- [177] 畜産草地研究所 HP、異なる耕うん方法での草地除染効果
http://www.naro.affrc.go.jp/publicity_report/press/laboratory/nilgs/058600.html

発表実績

1. 投稿論文(査読有)

- [1] K. Matsumoto, M. Yamamoto, M. Sadakata, “Supplying Fe from Molten Coal Ash to Revive Kelp Community”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 39(2), 229-236, **2006**
- [2] K. Matsumoto, K. Takeno, T. Ichinose, T. Ogi, M. Nakanishi, “Gasification reaction kinetics on biomass char obtained as by-product of gasification in entrained-flow gasifier with steam and oxygen at 900-1000°C”, *Fuel*, 88(3), 519-527, **2009**
- [3] K. Matsumoto, K. Takeno, T. Ichinose, T. Ogi, M. Nakanishi, “Behavior of alkali metals as carbonate compounds in biomass char obtained as a by-product of gasification with steam and oxygen at 900-1000°C”, *Energy and Fuels*, 24(3), 1980-1986, **2010**
- [4] T. Ogi, M. Nakanishi, Y. Fukuda, K. Matsumoto, “Gasification of palm residues (empty fruit bunch) in an entrained-flow gasifier”, *Fuel*, 104, 28-35, **2013**
- [5] M. Kobayashi, K. Takeno, K. Matsumoto, H. Matsunami, S. Tsuruta, S. Ando, “Cesium transfer to Gramineae biofuel crops grown in a field polluted by radioactive fallout and efficiency of trapping the cesium stable isotope in a small-scale model system for biomass gasification”, *Grassland Science*, 59, 173-181, **2013**
- [6] K. Cui, B. Liu, H. Zhang, Y. Wu, K. Matsumoto, K. Takeno, “Modeling of pulverized coal combustion in turbulent flow with the consideration of intermediate reactions of volatile matter”, *Energy and Fuels*, 27(4), 2246-2254, **2013**
- [7] 松本啓吾, 武野計二, 大島義人, 小林真, “放射性 Cs 汚染地域におけるエネルギー作物生産及びガス化発電利用に関する基礎検討とケーススタディ”, *化学工学会論文集*, 41(1), 48-54, **2015**

2. 学会発表

- [1] 松本啓吾, 西岡将輝, 定方正毅, 下野彰夫, “海の砂漠化改善のため溶融灰による鉄イオン供給”, 化学工学会第 66 回年会, Q307, **2001**

- [2] 松本啓吾, 西岡将輝, 定方正毅, “溶融灰からの鉄イオン供給による海の砂漠化改善”, 化学工学会第 34 回秋季大会, E207, **2001**

- [3] 松本啓吾, 桑内祐輝, 神谷勇樹, 定方正毅, “海の砂漠化モデリングと鉄イオン供給による改善”, 化学工学会第 67 回年会, T307, **2002**

- [4] 松本啓吾, 定方正毅, “溶融灰による海の砂漠化改善における鉄イオン連続溶出特性”, 化学工学会第 35 回秋季大会, F208, **2002**

- [5] 松本啓吾, 定方正毅, “溶融灰ブロックを用いた海の砂漠化改善のフィールド研究”, 化学工学会第 68 回年会, G305, **2003**

- [6] K. Matsumoto, K. Takeno, T. Ichinose, H. Ishii and K. Nishimura, “Development of a 2 ton/day-scale test plant for total operation study of woody biomass gasification and liquid fuel synthesis”, *Proceedings of 15th European Biomass Conference & Exhibition*, 1945-1950, **2007**

- [7] K. Matsumoto, K. Takeno, T. Ichinose, M. Nakanishi, T. Ogi, “Improvement of plant efficiency for biomass gasification process by continuous recycle of char and tar”, *16th European Biomass Conference & Exhibition*, 877-882, **2008**

- [8] Masakazu Nakanishi, Tomoko Ogi, Keigo Matsumoto, Yoshio Fukuda, “Overview and basic studies of entrained-flow biomass gasification”, *Proceedings of International Symposium on Forestry and Forest Products*, **2010**

- [9] 松本啓吾, 藤村皓太郎, 堂本和宏, 阿部直文, 葛西潤, “石炭焚革新的低 NO_x バーナの開発”, 第 15 回動エネシンポジウム, E110, 191-192, **2010**

- [10] Masato Saito, Shinji matsumoto, Ryuichiro Tanaka, Kazuhiro Domoto, Keigo Matsumoto, “The New Low NO_x Burner”, VGB conference "Power Plants in Competition 2013", **2013**
- [11] 松本啓吾, 堂本和宏, 藤村皓太郎, 田中隆一郎, 佐伯知則, 垣見宗洋, 山之内俊, 山内智博, ”低 NO_x 原理にもとづく新低 NO_x 石炭焚バーナの開発”, 第 31 回燃焼シンポジウム, D112, **2013**
- [12] K. Matsumoto, K. Fujimura, K. Domoto, R. Tanaka, T. Saeki, M. Kakimi, “Numerical study and application to the actual boiler of a new low-NO_x coal-fired burner based on the low-NO_x principle” , 35th International Symposium on Combustion (ポスター), **2014**
- [13] 堂本和宏, 松本啓吾, “超低 NO_x 石炭焚き M-PM バーナの開発と実機適用”, 第 36 回火力原子力発電技術協会, 15-21, **2014**

3. 著書

- [1] 中西正和, 小木知子, 松本啓吾, 武野計二, 石川明, ”噴流床ガス化技術による発電／液体燃料製造システム”, バイオマスからの気体燃料製造とそのエネルギー利用 (NTS 出版) , **2009**
- [2] 松本啓吾, “バイオマスのガス化ーFT 合成 現状と技術課題”, バイオマスリファイナリー触媒技術の新展開 (CMC 出版) , **2010**

4. 受賞歴

- [1] 松本啓吾, ”バイオマスガス化液体燃料製造システムの開発”, 日本機械学会技術奨励賞, **2012**
- [2] 堂本和宏, 田中隆一郎, 須藤隆之, 藤村皓太郎, 松本啓吾, “超低 NO_x 石炭焚き M-PM バーナの開発と実機適用”, 火力原子力発電技術協会九州支部 荻田記念賞, **2015**

謝辞

大島先生、お忙しい中、博士論文のテーマ選定からオリジナリティ、ストーリーの組立て方を初め、最後の最後まで多大なるご指導いただきまして、本当にありがとうございました。また、遠隔地からの通学となりましたが、研究室に馴染めるように御配慮いただき、充実した学生生活を送ることができました。本当にありがとうございました。

徳永先生、森口先生、大友先生、佐藤先生、ご多忙中、懇切丁寧にご指導頂きまして、ありがとうございました。企業の報告書作成に慣れて、忘れていた研究・論文作成の基本を改めて学ばせていただくとともに、震災関連でも多くのヒントを頂きました。今後の糧に致します。

根津さん、発表前の準備や書類提出、授業をはじめ、様々な場面で、相談に乗って頂き、助けて頂いて、ありがとうございました。根津さんがいなかったら締切りを守れなかった場面があったと思います。林さんと、同世代の方が研究室にいてくれて、とても心強かったです。

下田さん、環境システム学の講義ではお世話になりました。全問題を解くことになってしまいましたが、サポート頂いたおかげで、何とか単位を取ることができました。

大島研・大友研のみなさま、30代半ばのおじさんを暖かく迎えて頂き、ありがとうございました。社会人ドクターとして何か伝えられればと思っておりましたが、できていないのが心残りです。

武野先生、入社当時からバイオマスガス化の基礎から教えて頂き、業務、論文作成、多岐にわたってご指導頂きました。最初、論文が全くなっていないと注意されたのを今でも鮮明に覚えています。川越での2t/日プラント試験から12年間かかりましたが、ようやく目標を達成できました。ありがとうございました。

小林様、農林バイオマス1号から始まり、放射性物質汚染地域の研究、また、農学分野での論文作成方法まで10年以上にわたり、懇切丁寧にご指導頂き、本当にありがとうございました。今後も、バイオマス研究の火を絶やさぬように微力ながら頑張っていきます。

小木様、中西様、英語論文作成の基本から査読対応の相談、社内ではできなかった追加分析等、本当にお世話になりました。いつ大学に入学できるかわからない状況の中、ずっと励まし続けて頂き、ご指導頂いたおかげで、何とかここまでたどり着くことができました。本当にありがとうございました。

バイオマスと一緒に仕事をさせて頂いた一ノ瀬さん、菱田さん、篠田さん、

松本さん、甘利さん、山元さん、藤井さんはじめ、多くの関係者の努力でバイオマスガス化プラントの開発が今も発展し続けていると思います。大学へも快く送り出して頂いた上に、論文をまとめる際にも多大な協力をいただきました。ありがとうございました。

藤村さんはじめ、職場のみなさん、特に予備審査から本審査、本文提出まで、大学通学の際には会社を留守にし、仕事が滞って、大変ご迷惑おかけしました。この感謝の気持ちを忘れずに、今後恩返ししていきたいと思います。また、後輩も、後を続けるように尽力していきたいと思います。

他にも、書ききれないほど、たくさんの方にお世話になり、本当に感謝の気持ちでいっぱいです。

最後に、平日は仕事で早朝から晩まで全く家におらず、週末もずっとパソコンに向かっていた私を、暖かく見守ってくれた家族に感謝します。