

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 9 日現在

機関番号：11601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K17618

研究課題名(和文) ガス化による放射性物質の分離・制御技術の開発とモデリング

研究課題名(英文) Experimental and numerical study on contaminated-wood gasification for separation and control of radioactive substances

研究代表者

小井土 賢二 (Koido, Kenji)

福島大学・共生システム理工学類・特任准教授

研究者番号：60611762

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：福島第一原子力発電所の事故後、森林は除染の対象外とされてきた。今後、森林除染により発生する木質をガス化発電の燃料として利用することができれば、森林地域の活性化が期待できる。本研究では、木質を700-900℃の還元雰囲気中でガス化する際、木質中の放射性Csは約8割が灰中に残存することがわかった。この灰に含まれるCsに関しては、安定なゼオライトであるポルサイトというCs鉱物として固定化が可能である。従来は、ポルサイト化の際にCsが不足する際は合成時にCsを追加して補っていたが、ガス化の原料にCsCO₃として添加することでガス化の効率を高める触媒として作用し、尚且、鉱物の原料とすることが可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

福島県や周辺地域では居住地域の除染は完了したが、広範囲にわたる森林の除染は進んでいない。福島県内の木質を燃料としたガス化発電においては、木質燃料の放射能に対する基準値やCsの揮発条件に注意を払う必要がある。本研究では、放射性Csの揮発条件として反応温度・雰囲気ガスなどの条件を明らかにすることができた。この結果は県内のバイオマスガス化発電導入のブレークスルーとなることが期待される。また、将来的な森林除染のために、放射性セシウムを含む木質燃料の利用方法として、原料からCs固定化までのシステムを考案した。このシステムにより添加剤を再利用しながら使用することで効率的な汚染木質利用が可能となった。

研究成果の概要(英文)：Because of the accident at Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant occurred in 2011, radioactive cesium (Cs) was dispersed over a wide range of eastern Japan including forest area. In March 2017, decontamination of residential areas has been completed, whereas the forest areas have hardly been decontaminated. The forest-decontamination-derived Cs-contaminated woody biomass can be expected as an energy resource of the regions. In our results, during gasification of the Cs-contaminated wood at 700-900 °C, approximately 80% of the radiocesium remained in the char. To immobilise radiocesium in the gasification-ash, pollucite is one of the promising zeolite structures. For pollucite-based immobilisation of radiocesium, additional non-radioactive Cs-133 required. In our system, the non-radioactive Cs₂CO₃ was added to the feedstock; the addition of Cs₂CO₃ to the feedstock in gasification reactions resulted in higher conversion to gas and higher-heating-value product gases.

研究分野：反応工学、伝熱工学、エネルギー学、プロセス工学

キーワード：放射性セシウム ガス化 森林除染 炭酸セシウム ポルサイト XAFS

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

2011年に発生した福島第一原子力発電所の事故に伴い、放射性セシウムが環境中に放出され、東日本の広範囲の草木類に含まれることとなった。これまでに、面的除染の実施によって居住地域においては除染が行われてきたが、森林の除染は行われてこなかった。このことから、木質バイオマス燃料の利用における木質ペレット燃料、排ガス、灰など各種に放射能の濃度制限が設けられており、焼却炉などではフィルターの設置などによる排ガスから拡散しないよう安全に留意しながら運転されている。しかしながら、近年小規模でも高エネルギー効率の実現が可能なガス化技術が注目されているが、草木類中の放射性セシウムがガス化によって揮発し、濃縮・飛散する可能性が考えられ、この放射性セシウムがガス化炉内でどのような挙動を示すのか明らかになっていなかった。また、森林除染を実施する場合は、大量に発生すると考えられる放射性セシウムを含む木質を、ガス化などによってエネルギー利用することが想定できる。その場合、灰の鉱物化による放射性セシウムの固定についても行うことが有効であると考えられる。この灰に含まれる放射性セシウムをポルサイト($\text{Cs}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)というセシウム鉱物にして固定化する研究が行われて来たが、鉱物合成の際に不足するセシウムは合成時に添加して来た。加えて、先行研究よりアルカリ金属の添加によってガス化の効率が向上することが報告されていた。

2. 研究の目的

そこで本研究では、ガス化炉内でのセシウムの挙動を解明し、バイオマスをエネルギー利用するために必要な知見を明らかにすることを研究目的とした([1]放射性セシウムの挙動解明)。また、アルカリ金属であるセシウムを、ポルサイト合成時に添加するのではなく、原料から添加することにより、ガス化効率の向上効果の有無を明らかにする。その際、原料への添加剤として適切なセシウム化合物を明らかにし、その添加量による生成ガス生成量やガス化率に及ぼす影響を明らかにする([2]ガス化発電による森林除染を目途とした Cs_2CO_3 添加効果)。

また、これまでにガス化残渣ごと鉱物化して固定化するという一体型のシステム(図1)においてコスト低減のために、残存するセシウム添加剤をガス化残渣とともに原料に混合して再利用するシステムが可能かどうか明らかにした。

[3]木質ガス化における Cs_2CO_3 触媒の再利用)

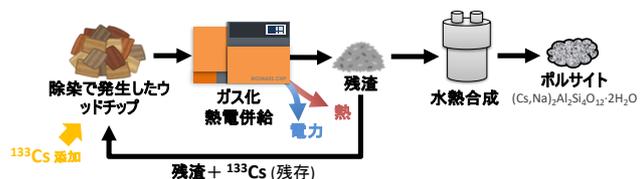


図1 ガス化発電によるエネルギー化とCs固定化の一体システム

3. 研究の方法

[1]放射性セシウムの挙動解明

福島第一原子力発電所から100 km圏内であり、福島県南東に位置する八溝山で入手したスギ約9割とヒノキ約1割を含む製材端材由来のおが粉を原料とした。この原料のCs濃度は ^{137}Cs が30~40 Bq/kg-dryであり、2~4 mmにふるい分けし105°Cで24 h乾燥後、24 h真空乾燥したものを供給原料とした。

供給原料はスクリーフィーダを用いて定量的にガス化炉内に供給した(Fig. 1)。ガス化炉前段からニードルバルブとマスフローメータで流量を管理しながら窒素または合成空気(窒素78%、酸素22%)を供給した。また、蒸留水をプランジャーポンプにより送液し、蒸発器で200°Cまで昇温させ水蒸気としたのち炉内に供給した。電気炉を設定温度まで昇温した後、試料、水蒸気の供給を開始した。ガス化炉後段のガスラインはガス洗浄瓶を潜らせタールなどの副生物を回収した。生成した気体はガスバックにより回収し、ガス体積は乾式積算流量計により測定した。

実験条件は常圧条件下において温度を700~1000°Cとした。供給ガスは窒素または合成空気とし、設定流量は200 mL/minとした。水蒸気量は供給原料の炭素量に対する水蒸気量のモル比(S/C比)を0から4とした。試料は0.7 g/minで15 minだけ供給した。反応器内にあるガス化残渣を回収し、反応システムの配管内をアセトンで拭き、アセトンを揮発させて残ったものをタールとして回収した。

生成ガスはGC-TCD(島津製作所GC-8A)を用いて定量分析した。供給原料とガス化残渣はゲルマニウム半導体検出器(CANBERRA、GC4020)を用いてCsの定量分析をした。今回ガス化の特性評価として、ガス化率を計算することにより行った。これらは次の式(1)で定義した。

$$\text{ガス化率(\%)} = \frac{\text{生成ガス中の炭素量 (C-mol)}}{\text{供給原料に含まれる炭素量 (C-mol)}} \times 100 \quad (1)$$

また、Csの挙動を表す指標として残存率を次の式(2)のように定義した。

$$\text{残存率(\%)} = \frac{\text{残渣の放射能濃度 (Bq/kg)}}{\text{投入原料の放射能濃度 (Bq/kg)}} \times 100 \quad (2)$$

[2] ガス化発電による森林除染を目途とした Cs_2CO_3 添加効果

福島県南地域産のスギおが粉を原料とした。この原料を2.0~2.8 mmにふるい分けし、105°Cで24 h乾燥後、24 h真空乾燥したものを12.5 g測り取る。原料に添加するCs化合物(Cs_2CO_3 ,

CsCl, CsNO₃, Cs₂SO₄)は、試料重量に対して 1, 5, 10 wt%となるように、必要量(0.125, 0.65, 1.45 g)を蒸留水 5 mL に溶かし、霧吹きを用いて全量吹きかける。その後、105°Cで 24 h 乾燥し、24 h 真空乾燥を行ったものを実験試料とした。

ガス化実験には固定床ダウンドラフト型ガス化炉を用いた。実験試料はスクリーフィーダを用いて定量的にガス化炉内に供給した。ガス化炉前段からニードルバルブとマスフローメータで流量を管理しながら供給した。また、蒸留水をプランジャーポンプにより送液し、蒸発器で 200° C まで昇温させ水蒸気としたのち炉内に供給した。電気炉を設定温度まで昇温した後、試料、水蒸気の供給を開始した。ガス化炉後段のガスラインはガス洗浄瓶を潜らせタールなどの副生物を回収した。生成した気体はガスバックにより回収し、ガス体積は乾式積算流量計により測定した。

実験条件は、常圧条件下において温度を T=800, 900, 1,000° C とした。ガス化剤は窒素とし、設定流量は 200 mL/min とした。水蒸気量は供給原料の炭素量に対する水蒸気量のモル比(S/C 比)を 1.0 とした。試料は 0.7 g/min で 18 min だけ供給した。実験終了後、反応器内にあるガス化残渣を回収した。

生成ガスは GC-TCD(島津製作所 GC-8A)を用いて定量分析した。ガス化の特性評価として、生成ガス量、冷ガス効率を計算することにより行った。これらは次の式(3)で定義した。

$$\text{生成ガス収率(L/g)} = \frac{\text{生成したガスの体積(L)}}{\text{供給原料の重量(g)}} \times 100 \quad (3)$$

[3] 木質ガス化における Cs₂CO₃ 触媒の再利用

福島県南地域産のスギおが粉を原料とした。この原料を 2.0~2.8 mm にふるい分けし、105° C で 24 h 乾燥後、24 h 減圧乾燥したものを 12.5 g 測り取る。原料に添加する Cs₂CO₃ は、試料(原料+Cs₂CO₃)重量に対して 5 wt%となるように、必要量(0.65 g)を蒸留水 5 ml に溶かし、霧吹きを用いて全量吹きかける。その後、105°Cで 24 h 乾燥し、24 h 減圧乾燥を行ったものを実験試料とした。

ガス化実験には実験室スケールの固定性ダウンドラフト型ガス化装置を使用した。実験試料はスクリーフィーダを用いて定量的にガス化炉内に供給した。ガス化炉前段からニードルバルブとマスフローメータで流量を管理しながら供給した。また、蒸留水をプランジャーポンプにより送液し、蒸発器で 200° C まで昇温させ水蒸気としたのち炉内に供給した。電気炉を設定温度まで昇温した後、試料、水蒸気の供給を開始した。ガス化炉後段のガスラインはガス洗浄瓶を潜らせタールなどの副生物を回収した。生成した気体はガスバックで回収し、ガス体積は乾式積算流量計により測定した。

実験条件は、常圧条件下において温度を T=800° C とした。ガス化剤は窒素と水蒸気とした。窒素の設定流量は 200 mL/min とし、水蒸気量は供給原料の炭素量に対する水蒸気量のモル比(S/C 比)を 0.1~1.0 とした。試料は 0.7 g/min で 18 min だけ供給した。実験終了後、反応器内にあるガス化残渣を回収した。

ガス化残渣の再利用実験では、回収した残渣の全量を原料に混ぜ合わせ、上述条件でガス化試験を行った。なお、本研究ではガス化残渣中の炭素量は考慮せずに条件設定し、評価を行った。

生成ガスは GC-TCD(島津製作所 GC-8A)を用いて定量分析した。ガス化の特性評価として、ガス化率、生成ガス収率、ガス化率増加度を計算することにより行った。これらはそれぞれ式(1)、式(3)、式(4)で定義した。

$$\text{ガス化率増加度(\%pt.)} = \text{ガス化率}_{\text{Cs}_2\text{CO}_3 \text{ 添加}} - \text{ガス化率}_{\text{添加なし}} \quad (4)$$

4. 研究成果

(1)放射性セシウムの挙動解明

図 2 はガス化温度の変化に伴う残存率の変化を示す。ガス化温度が 700~900°C では、ガス化剤に関わらず残存率が 80~90%であったが、1000°C では N₂-H₂O ガス化(窒素吹き)のとき 64%、CO₂-H₂O ガス化(CO₂ 吹き)のとき 76%、Air-H₂O ガス化(空気吹き)では、50%であった。これは、ガス化剤によらず、ガス化反応において生成する、Cs 化合物が 900 < T ≤ 1000°C の間で気化しやすくなることを意味すると考えられる。また、図 2 より、窒素吹きや CO₂ 吹きに比べ空気吹きの方が残存率は低く、Cs の気化した割合が高いことを意味する。

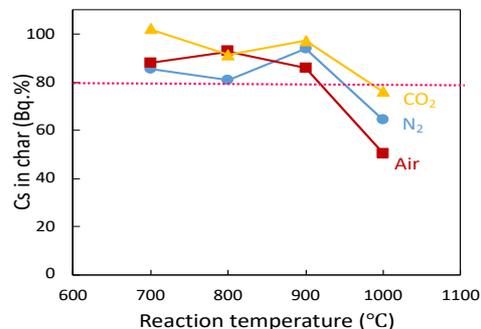


図 2 反応温度と残存率の関係

(2)ガス化発電による森林除染を目途とした Cs₂CO₃ 添加効果

図 3 は、Cs 化合物を 10wt%添加した試料のガス化温度 1,000°Cでのガス化率の結果を示す。CsSO₄ 添加時のガス化率は 77.7%であり、添加なし(79.6%)と比べ同等だった。一方、Cs₂CO₃, CsCl, CsNO₃ の添加時のガス化率はそれぞれ 86.1%, 80.9%, 83.1%だった。添加なしに比べそれぞれ 6.5, 1.3, 3.5 ポイント向上し、この条件ではガス化率向上の効果は Cs₂CO₃ が最も高い。

(3)木質ガス化における Cs_2CO_3 触媒の再利用

図4は、S/C比に対するガス化率増加度を示す。1回通過プロセスでは、S/C=0.1のときのガス化率増加度が負の値になっているが、これは試料表面を覆っている Cs_2CO_3 が反応に寄与しないため、表面反応の阻害物質となっていると考える。S/C = 0.5、1.0ではガス化率増加が見られ再生利用が可能であると示唆された。しかし、再利用は1回通過に比べるとやや劣っている。これは一度ガス化したことによる Cs_2CO_3 の性状変化や揮発が影響していると考える。

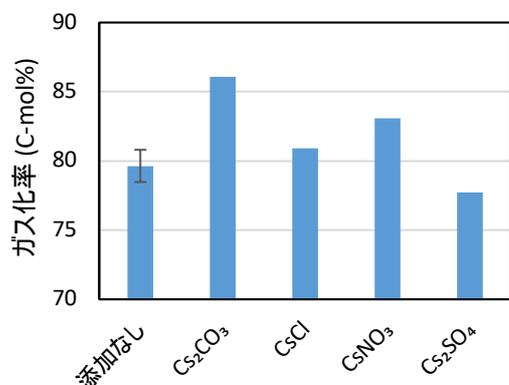


図3 添加したセシウム化合物によるガス化率の変化

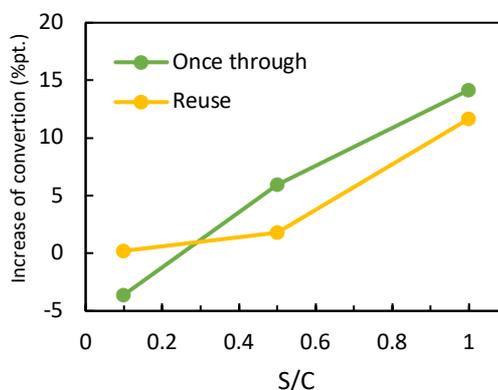


図4 温度 800°Cにおけるガス化率の増加に対する水蒸気量 (S/C比) の影響

<引用文献>

- 1) 大橋弘範；大槻省悟；小井土賢二；高瀬つぎ子，：日本分析化学会第67年会，2018年9月12日-14日。
- 2) Jing, Z. ; Hao, W. ; He, X. ; Junjie Fan ; Yi Zhang ; Jiajun Miao ; Fangming Jin, J Hazard Mater., 306, 220-229 (2015)
- 3) Michel J. Veraa ; Alexis T. Bell, “Effect of alkali metal catalysts on gasification of coal char” ,(1976)
- 4) 岩崎貴裕；黒澤翔；大橋弘範；佐藤理夫；小井土賢二：第14回バイオマス科学会議，2018年1月16日-18日。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 K Koido, T Ogura, R Matsumoto, M Sato	4. 巻 (投稿中)
2. 論文標題 Spent mushroom substrate performance for pyrolysis, steam co-gasification, and ash melting	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Biomass & Bioenergy	6. 最初と最後の頁
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計25件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 大橋弘範, 小井土賢二, 神谷奈津美, 横森慶信, 上原康滋
2. 発表標題 再生可能エネルギーの弱点を補う放射性セシウム最終処分システムの提案
3. 学会等名 環境放射能除染学会 第7回研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩崎貴裕, 黒澤翔, 佐藤理夫, 小井土賢二
2. 発表標題 木質バイオマスガス化における放射性セシウム挙動の雰囲気ガス依存性
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大橋弘範, 大槻省悟, 小井土賢二, 高瀬つぎ子
2. 発表標題 木質バイオマス発電における放射性セシウム含有灰の処理方法の提案
3. 学会等名 日本分析化学会第67年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大橋弘範, 小井土賢二, 高瀬つぎ子
2. 発表標題 放射性セシウム含有灰の分析と最終処分化学形態への変換の試み
3. 学会等名 第54回X線分析討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 黒澤翔, 岩崎貴裕, 佐藤理夫, 小井土賢二
2. 発表標題 木質バイオマス燃料確保に資するエリアンサス混合燃料のガス化特性評価
3. 学会等名 第14回バイオマス科学会議
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩崎貴裕, 黒澤翔, 大橋弘範, 佐藤理夫, 小井土賢二
2. 発表標題 森林除染を目的とした木質ガス化における Cs2C03 添加効果
3. 学会等名 第14回バイオマス科学会議
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大橋 弘範, 小井土賢二
2. 発表標題 再生可能エネルギーと放射性セシウムの最終処分～福島が復興・発展する方法を福島から提案する～
3. 学会等名 第8回超異分野学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩崎貴裕, 小井土賢二, 佐藤理夫
2. 発表標題 木質バイオマスガス化における放射性物質の挙動解明
3. 学会等名 第13回バイオマス科学会議
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩崎貴裕, 小井土賢二, 佐藤理夫
2. 発表標題 木質バイオマスガス化における放射性物質の挙動解明
3. 学会等名 第8回福島地区CEセミナー
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 新倉万結, 小井土賢二, 佐藤理夫
2. 発表標題 竹資源のガス化特性評価
3. 学会等名 第8回福島地区CEセミナー
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 紺野大地, 小井土賢二, 杉森大助, 佐藤理夫
2. 発表標題 水生バイオマスの資源化に向けた研究
3. 学会等名 第8回福島地区CEセミナー
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kenji Kido, Takahiro Iwasaki
2. 発表標題 Fate of radioactive caesium during woody biomass gasification
3. 学会等名 26th European Biomass Conference & Exhibition (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kenji Kido, Takahiro Iwasaki
2. 発表標題 Fate of radiocaesium during woody biomass gasification in reductive atmospher
3. 学会等名 Impacts of Fuel Quality on Power Production and the Environment (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大槻省吾, 高久遼介, 小井土賢二, 大橋弘範
2. 発表標題 塩化揮発法を想定したセシウム不溶化鉱物の合成条件検討
3. 学会等名 環境放射能除染学会 第8回研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩崎貴裕, 大橋弘範, 佐藤理夫, 小井土賢二
2. 発表標題 ガス化発電による放射性セシウムを含む木質の高効率利用
3. 学会等名 環境放射能除染学会 第8回研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 黒澤翔, 佐藤理夫, 小井土賢二
2. 発表標題 エリアンサスの含有金属によるCO2ガス化反応への影響
3. 学会等名 第28回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩崎貴裕, 大橋弘範, 佐藤理夫, 小井土賢二
2. 発表標題 森林除染を目途とした木質ガス化におけるCs2C03触媒の再利用
3. 学会等名 第15回バイオマス科学会議
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小椋亨, 佐藤理夫, 小井土賢二
2. 発表標題 シイタケ廃菌床の燃料特性の評価
3. 学会等名 第15回バイオマス科学会議
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 星貴之, 岩崎貴裕, 佐藤理夫, 小井土賢二
2. 発表標題 果樹剪定枝のガス化におけるガス化剤の影響
3. 学会等名 第15回バイオマス科学会議
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 黒澤翔, 佐藤理夫, 小井土賢二
2. 発表標題 エリアンサス・チャーのガス化におけるCaとKの触媒効果
3. 学会等名 第15回バイオマス科学会議
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 紺野大地, 佐藤理夫, 小井土賢二
2. 発表標題 木質ペレットを燃料とした熱電供給システムの環境性及び経済性評価
3. 学会等名 第15回バイオマス科学会議
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 星貴之, 佐藤理夫, 小井土賢二
2. 発表標題 果樹剪定枝のCO ₂ /O ₂ ガス化における反応速度解析
3. 学会等名 化学工学会 第85年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 紺野大地, 佐藤理夫, 小井土賢二
2. 発表標題 木質ペレット熱電供給システムの環境性及び経済性分析
3. 学会等名 第15回日本LCA学会研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kenji Koido, Kakeru Kurosawa, Michio Sato
2. 発表標題 Catalytic role of Ca and K in Erianthus char gasification
3. 学会等名 28th European Biomass Conference and Exhibition (EUBCE 2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kenji Koido, Takahiro Iwasaki, Ryosuke Takaku, Hironori Ohashi, Michio Sato
2. 発表標題 Effects of Cs2CO3 addition on steam gasification of woody biomass for forest decontamination
3. 学会等名 Impacts of Fuel Quality on Power Production and the Environment (IFQ 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Kenji Koido, Takahiro Iwasaki 他	4. 発行年 2018年
2. 出版社 InTech	5. 総ページ数 297
3. 書名 Lignin - Trends and Applications	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 ガス製造方法、及びボルサイトの製造方法	発明者 小井土賢二, 大橋弘 範, 岩崎貴裕	権利者 国立大学法人福 島大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-001475	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----