

《温故知新プロジェクト》

廃棄物系バイオマスを用いた外部熱源不要な半炭化技術の確立

滝沢憲治*^{1,2} 井上宮雄*³

Torrefaction System using Waste Biomass without External Heat Source

Kenji TAKISAWA, and Miyao INOUE

1. 背景

バイオマスの資源化の方法の一つに炭化がある。一般的に炭化は無酸素もしくは極端に酸素が少ない状態で外部エネルギーによって加熱して行われる¹⁾。材料中の有機物を分解・揮発させ、発熱量の高い炭素分の割合を増加させることで生成された炭化物の質量当たりの発熱量が増加する。木炭の場合、炭化温度400–700℃の黒炭、800℃以上で作られる白炭などがある²⁾。

炭化の一つとして半炭化という方法がある。半炭化とは炭化において分解・揮発してしまう有機物分が残存した状態にすることである³⁾。主に400℃以下の比較的低温で行われ、得られる半炭化物は有機物を残存させることで炭化物の質量当たりの発熱量は低いが、有機物が残存する分用いた材料が同じ量ならば利用できるエネルギーの総量は大きくなる。低温で行うため、炭化における投入エネルギーも少なくなり、省エネルギーで炭化物の生産が可能である。Janewitらは木質バイオマスの熱分解挙動に関する半炭化時の温度と保持時間の影響についての研究を行った⁴⁾。半炭化反応を行うことにより質量エネルギー密度の増加を確認することができ、また質量エネルギー密度は反応開始温度と保持時間を増加させることで炭素含有量と発熱量がともに増加することも報告された。また石村らは木質バイオマスの熱エネルギーの高密度化の研究を行った結果、木質バイオマスを半炭化処理することで熱エネルギー密度を向上させることは可能であり、540 K以上で急激に発熱量の上昇が起きることが分かった⁵⁾。

自然発火とは、物質が空气中で発火点よりはるかに低い温度で発熱し、その熱が長時間蓄積され、物質の温度が上昇し、ついに発火点に至り燃え出す現象である⁶⁾。自然発火の原因は発熱分解反応、空気酸化反応、水との反応、吸着熱、重合熱、発酵熱などがある。通常であればこれらの蓄熱に対し、放熱が大きいいため発火に至らないが、酸化熱をはじめとして蓄熱が放熱を上回った場合に自然発火が生

じると考えられる。外部からの加熱があったときでも、発火点に達する過程がおもに反応熱の蓄積による場合は自然発火に含まれる⁷⁾。自然発火現象は昔からよく知られている現象であるがその詳細は未だ不明な点が多い。主に常温で貯蔵されている有機物で確認されており、石炭、木材チップ、天ぷらの揚げ玉、RDF、自動車シュレッダーダスト、肉骨粉、羊毛、魚粉などの物質で観測されている。物質が発火を生じる発火点は単一の物質でその化学組成がはっきり分かっている物質では一定である。例として表1に様々な物質の発火点を示す。

本研究では外部熱源による加熱ではなく、材料自身の発熱によって昇温させるプロセスを提案しており、外部熱源に依存しない省エネルギーな方法として確立させることを目指している。現在、常温から堆肥化における微生物反応を用いた約70℃付近への昇温とそれに引き続いて生じる酸化反応によって100℃以上への昇温が確認されている⁸⁾。70℃以降の昇温反応は自然発火における初期反応だと考えられているが、詳細なメカニズムは十分に解明されていない。最終的にこのプロセスを用いて炭化可能な温度

表1 様々な材料における発火点

| Material | Ignition temperature (°C) |
|-----------------------|---------------------------|
| Yellow phosphorus | 60 |
| Sulfur | 190 |
| Red phosphorus | 260 |
| Peat | 225–280 |
| Charcoal | 320–400 |
| Rubber | 350 |
| Sugar | 350 |
| Starch | 380 |
| Wood | 400–470 |
| Coffee | 410 |
| Cocoa | 420 |
| Soap | 430 |
| Anthracite | 440–500 |
| Coke | 440–600 |
| Cork | 470 |
| Bleached cotton cloth | 495 |
| Nylon | 500 |
| Epoxy | 530–540 |
| Teflon | 670 |

*1 三重大学大学院生物資源学研究所 (Mie University Graduate School)

*2 東京家政大学生生活科学研究所 (Tokyo Kasei University)

*3 東京家政大学家政学部 (Tokyo Kasei University)

まで昇温させ、炭化、もしくは半炭化を行うことが目標である。この炭化は通常の炭化と違い、有酸素下の炭化となる。酸素があることで有機物の分解・揮発の反応は速くなり、炭化時間の大幅な短縮ができる。しかし炭素分の燃焼も速く進むため、炭素分の損失を防ぐために炭化を短時間で行うか、炭化温度を低減化させる必要がある。昇温プロセスにおける最終到達点として、発火の抑制と材料温度の維持が必要となる。そこで酸素供給が不十分な場合に生じる無炎燃焼に着目し、酸素供給を抑えることで発火を抑制し、炭化を行うことを考えた。しかし炭化に適した温度まで昇温させるためにある程度の酸素は必要になると考えられ、必要な酸素供給量を検討する必要がある。また、炭化温度を制御する方法も検討する必要がある。

本報告では、おが屑の半炭化の基礎的知見として、雰囲気温度および材料の充填密度が自己発熱に与える影響を検討した。

2. 材料および方法

1) 材料

本研究では廃棄物系の木質バイオマスの代表としておが屑を使用した。

2) 方法

図1のような恒温槽の中央に吊り下げた反応容器に試料を充填し、試料中心部と槽内雰囲気温度を観測する自己発熱試験を行った。自己発熱性試験の規定に従って、槽内雰囲気温度より試料温度上昇が60℃以上生じた場合を発火とみなした。

内容積約1Lの試料容器に試料を充填後、質量を測り、熱電対を試料の中心部に設置した。ヒーターによって加熱し、雰囲気温度を一定に維持した恒温槽内に容器を設置

し、温度変化の挙動を見ながら60℃以上の昇温があるかを観測した。

3. 結果および考察

1) 雰囲気温度と充填密度の関係

今回設定した雰囲気温度の中で顕著な変化が見られた150–170℃の範囲の実験結果を図3に示す。雰囲気温度を170℃に設定した場合、試料の充填密度によらず雰囲気温度に対して60℃以上の温度上昇が確認された。また雰囲気温度を150℃に設定した場合、60℃以上の温度上昇は確認されなかった。雰囲気温度を160℃に設定した場合、充填密度160 kg/m³以上では60℃以上の昇温が確認されたのに対し、それ以下の充填密度では昇温は確認されなかった。

2) 温度変化から見る充填密度の影響

雰囲気温度が160℃の場合、充填密度の増加によって発火が生じていることが分かった。そこで異なる4つの充填密度の試料における温度変化を図4に示した。実験開始後から雰囲気温度に達するまでの昇温時間は、充填密度が高くなるほど長くなった。充填密度120 kg/m³および150 kg/m³の温度変化を比べた場合、どちらも雰囲気温度に達し



図2 おが屑およびその半炭化物

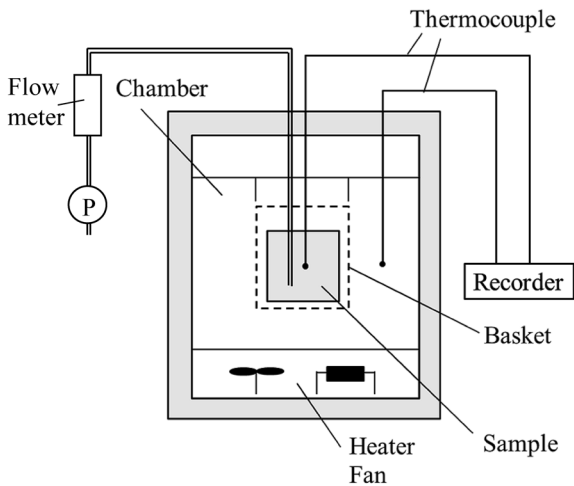


図1 実験装置概要図

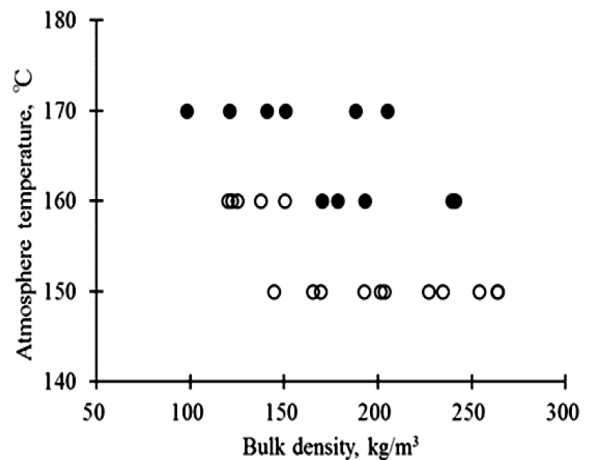


図3 雰囲気温度および充填密度がおが屑の発火に与える影響
●発火あり、○発火なし

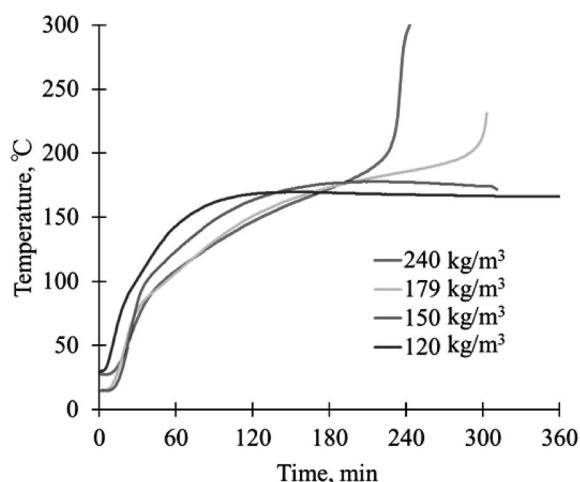


図4 160℃における充填密度が温度変化に与える影響

表2 各充填密度の試料における体積比熱

| Bulk density [kg/m ³] | Volumetric heat capacity [JK ⁻¹ m ⁻³] |
|-----------------------------------|--|
| 120 | 326948 |
| 150 | 411521 |
| 179 | 491684 |
| 240 | 653776 |

た後、一旦は雰囲気温度を上回ったが、その後は雰囲気温度へと収束した。

充填密度 179 kg/m³ および 240 kg/m³ では、どちらも雰囲気温度に達した後も温度上昇を続け、60℃以上の昇温が観測された。また、充填密度が高いほど60℃以上の昇温にかかる時間は短かった。

雰囲気温度 160℃において発火の有無が充填密度の影響を受ける結果が得られた。これは、充填密度が高くなることで試料の体積比熱が大きくなったためと考えられる。そこで各充填密度の試料における体積比熱の計算結果を表2に示した。充填密度が高いほど体積比熱が高くなっており、昇温し難い材料であることがわかる。充填密度が高いほど160℃までの昇温速度が遅くなった原因は、体積比熱が比較的大きかったためと判断される。

高充填密度が160℃に到達後の発火を誘発し易いことについては、十分解明されていないが、現時点で次のように考えている。高充填密度は屈曲性の増大につながり、高温になったガスの流出を阻害することによる蓄熱効果に加えて、高い体積比熱による蓄熱効果もあり、昇温し易い環境になると考えられる。

3) 充填密度と一酸化炭素発生量の関係

木材の自然発火における反応は以下の2つの反応式によって成り立っていると考えられている。

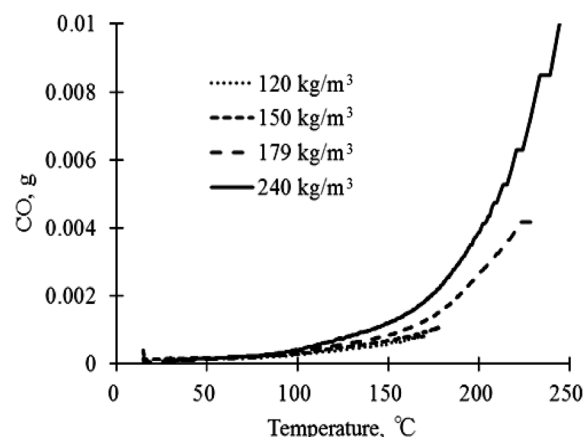


図5 160℃における一酸化炭素生産量

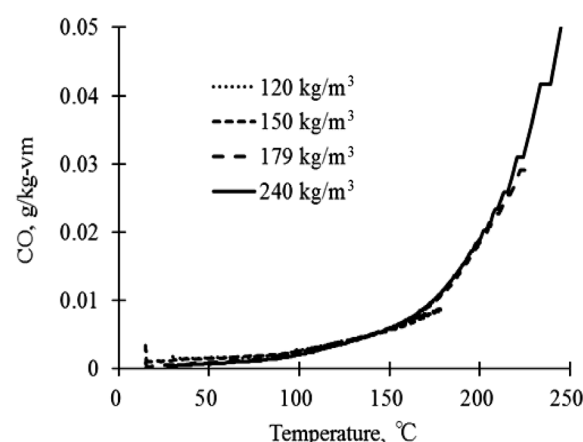


図6 160℃における有機物量当たりの一酸化炭素生産量



上記の反応に関して、発火が生じる前に①の反応が急激に進むことで一酸化炭素発生速度が増大し、材料温度が上昇する。材料温度が発火点に至り、②の反応が急激に進むことによって急激な発熱による発火と一酸化炭素発生速度の低下が起きると考えられている。本研究において、自己発熱および一酸化炭素の関係性を調べ、設定雰囲気温度 160℃の実験における昇温中の一酸化炭素発生量について異なる4つの充填密度における結果を図5に示した。一酸化炭素発生量は試料温度の上昇に伴って増加しており、この時異なる充填密度における一酸化炭素発生量を同じ試料温度において比較した場合、充填密度が高いものほど発生量が増加していることが分かった。充填密度が高いほど有機物の絶対量が増加しているため、それによって一酸化炭素発生量も増加していると考えられた。そこで有機物の絶対量による影響を除くため、単位有機物量当たりの一酸化炭素発生量に換算したものを図6に示した。単位有機物量

あたりの一酸化炭素発生量で比較した場合はどの充填密度でも同じ温度においてほとんど同じ発生量を示した。このことから充填密度が増加すると一酸化炭素発生量が増加する結果は、充填密度の増加が一酸化炭素発生量へ直接影響を与えたのではなく、充填密度を増加することで結果として一酸化炭素の発生源である有機物量が増加したことによるものだと考えられた。

4. 今後の予定

廃棄物系バイオマスからの外部熱源を利用しない半炭化システムを構築するために、(1) 酸化反応温度および酸素供給量の最適化、(2) 半炭化物の物性評価、(3) 熱分解ガスのエネルギー利用の3点を軸に実験に取り組む予定である。

1) 酸化反応温度および酸素供給量の最適化

半炭化は酸素供給が十分である場合、有炎燃焼となり、材料中の炭素分は二酸化炭素となる。炭素分を損失することなく、酸化反応により半炭化が行われるよう酸素供給をしなければならない。したがって、発火が起らずに昇温可能な最適な酸素供給量を見出す必要がある。本年度では様々な酸化反応温度に対する酸素供給量の条件を検討し、材料内の温度上昇を調べる。そして得られた半炭化物の炭素含有量やエネルギー密度等の分析を行う。

2) 半炭化物の物性評価

半炭化物の物性を詳細に評価し、得られた半炭化物がどのような用途に利用できるかを検討する必要がある。まずエネルギー利用を考え、半炭化物に対して元素分析や密度、発熱量等の分析を行い、市販品の炭化物と比較し、本研究で製造された半炭化物としての価値を検討する。また比表面積分析による半炭化物の多孔性の分析やアンモニア

ガス等の吸着効果を調べることにより、吸着剤としての価値を判断する。

3) 半炭化物の物性評価

半炭化は、熱分解過程で一酸化炭素およびメタン等の可燃性ガスが生成される。これらのガスは新たなエネルギーとしての利用価値がある。ガスを燃焼させ、半炭化の予備熱として利用することを想定し、実験中に生成されるガスの組成および濃度を経時的に分析し、得られたガスの熱量を求める。

文 献

- 1) 金子文宣：炭化技術による物質循環の適正化—炭化物の特性を活かした農業利用の事例紹介（土壌改良資材を用いて食料と環境を考える）。農業および園芸, 84(1), 144–153 (2009).
- 2) 張野宏也, 八束絵美：炭を用いた水質浄化. 神戸女学院大学論集, 59(2), 35–46 (2012).
- 3) 佐野 寛, 本庄孝子：バイオマス半炭化の原理と効用. 高温学会誌, 37(2), 43–49 (2011).
- 4) Wannapeera, J., Fungtammasan, B., and Worasuwannarak, N.: Effects of temperature and holding time during torrefaction on the pyrolysis behaviors of woody biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92(1), 99–105 (2011).
- 5) 石村健志, 井田民男, 淵端 学, 本庄孝子, 佐野 寛：半炭化固化技術による木質系バイオマスの熱エネルギー特性の向上. 高温学会誌, 33(1), 38–42 (2007).
- 6) 桃田道弘, 岩田雄策, 古積 博：動物性飼料の自然発火に関する研究報告書. 消防研究所研究資料, 第58号 (2003).
- 7) 高木伸夫：プロセスプラントの安全設計基礎講座 (2). 安全工学, 38(2), 129–136 (1999).
- 8) 岩淵和則, 野呂瀬幸政, 伊藤雄輝, 谷黒克守：高水分有機性廃棄物の自己発熱型半炭化法. 農業食料工学会第72回年次大会講演要旨集, 182 (2013).