

安定貯蔵を目的としたバイオコークスの熱的研究

鈴木 隆*, 水野 諭**, 井田民男**

Calorimetric Studies of Biocoke for safety storage

Takashi SUZUKI*, Satoru MIZUNO** and Tamio IDA**

Some solid state materials are deteriorated by several factors such as oxygen, heat, water, light, radiation and so on. These deteriorations may cause the unexpected disasters. Therefore, it is important that reaction rates and heats of deterioration for solid state materials are investigated.

In this report, some heat flux curves of oxidation of biocoke (BIC) were measured from 298.15 to 338.15 K by using micro-calorimeter, and then these curves were fitted by first order reaction rate equation, $P = Ae^{-kt} + P_0$. Primarily, the lifespans of biocoke were estimated from fitted heat flux curves. Secondly, an activated energy of biocoke was determined from reaction rate coefficients that were estimated from these heat flux curves. These results will be reported in detail.

Keyword microcalorimeter, reaction rate, biocoke, safety storage

1. はじめに

固体試料・固体材料は、長期間保管・使用により、様々な内的要因（晶形、表面積、放射性崩壊等）および外的要因（酸素、熱、水、光、薬品、放射線、微生物等）のほか、電気的および機械的要因が関与した複雑なメカニズムで劣化すると考えられる。また、この劣化に伴う化学反応等の影響が思わぬ事故・災害を招くことも考えられる。このため、実際の保管条件・使用条件に近い条件のもと、これらの劣化試験を行い、評価を行うことは非常に重要である。以前より、微少熱量計を用いた安定性試験は、医薬品¹⁾、防災、バイオコークス²⁾等、様々な分野で行われ、その手法、成果、意義等が報告されている。筆者は過去に、種々の温度におけるマグネシウム金属の酸化熱について、微少熱量計を用いて精確に測定し、求めた反応速度定数とその温度依存性より、酸化反応についての得られた熱的知見を既に報告している。

本研究では、固体試料の安定性を考察する上で行った金属酸化の反応速度の温度依存性で得られた知見を基に、近

畿大学バイオコークス研究所で取り組まれているバイオコークスの安定的な貯蔵についての考察を微少熱量計を用いた熱的手法により考察を試みたので報告する。

2. 実験

測定に使用したバイオコークスは生の木の皮を、25℃に保たれた実験室内において、水分含量 11% まで乾燥、1 mm の粒子に粉砕したものを直径 4 mm のシリンダー状に成形し、それを約 0.1 g 程度カットしたものをを用いた。

熱流束の測定は、(測定温度 ± 0.0001) K に精確に温度コントロールされた等温微小熱量計内 (TAMII2277) に試料を静かに導入し、約 3 日間、その温度下での熱出力 $P = \{dq/dt\}$ の時間経過に伴う変化を測定した。測定された熱流量-時間曲線の非線形フィット " $P = Ae^{-kt} + P_0$ " による解析から酸化に伴い発生した酸化熱を求めた。また、この反応の反応速度定数を求め、さらに、反応速度定数の温度依存性より Arrhenius 式を用いて活性化エネルギーを算出し、バイオコークスの安定性評価を行った。

3. 結果および考察

3.1 熱流量 - 時間曲線と反応速度定数の評価

作製したバイオコークスの各温度における単位質量あ

*近畿大学工業高等専門学校

総合システム工学科 共通教育 (化学)

**近畿大学バイオコークス研究所

たりの熱流量-時間曲線を図-1 に示す。

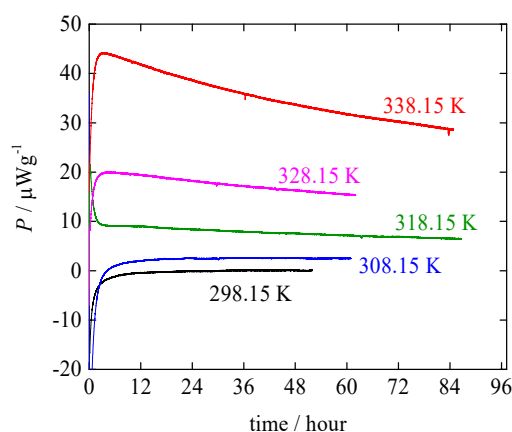


図-1 バイオコークスの酸化に伴う熱流量-時間曲線

図-1 より、バイオコークスの酸化に伴う単位質量あたりの発熱は全経過時間を通して 338.15 K が一番大きく、温度が低くなるにつれて、小さくなることが分かった。また、経過時間に伴う発熱の減少を比較すると、338.15 K、328.15 K、318.15 K の温度では、バイオコークスの酸化反応は 1 次反応を示すと考えられるが、308.15 K、298.15 K では全経過時間を通して一定の発熱を示したため、0 次反応であると考えられる。

各熱流量-時間曲線をより、バイオコークスの酸化反応過程は 1 次反応式 $-\ln(1-\alpha) = kt$ (α : 反応率、 k : 反応速度定数、 t : 時間) に従った挙動を示すと仮定した。微少熱量計から得られる実験データへ適用するため、(1) 式を用いて近似を行った。

$$P = Ae^{-kt} + P_0 \quad (1)$$

ここで、 P は熱流量値、 A は傾度因子、 P_0 は収束値を示す。近似により予測された反応速度定数を表-1 に示す。

表-1 各温度におけるバイオコークスの反応速度定数 k と収束値 P_0

T / K	k / s^{-1}	$P_0 / \mu Wg^{-1}$
298.15	-	0.046770
308.15	-	2.5542
318.15	2.9559×10^{-6}	4.5005
328.15	3.5286×10^{-6}	10.790
338.15	3.9263×10^{-6}	21.468

表-1 より、バイオコークスの酸化反応速度定数は温度が上昇するに従って大きくなっており、318.15 K より 328.15

K では 19.4%、338.15 K では 32.8% 大きいことが明らかとなった。また、バイオコークスを各温度で保管を開始してから発生する総熱量のシミュレーションを行い、バイオコークス 1 g 当たりの熱量 15 kJ に到達するまでの時間を予測した。その結果を図-2 に示す。

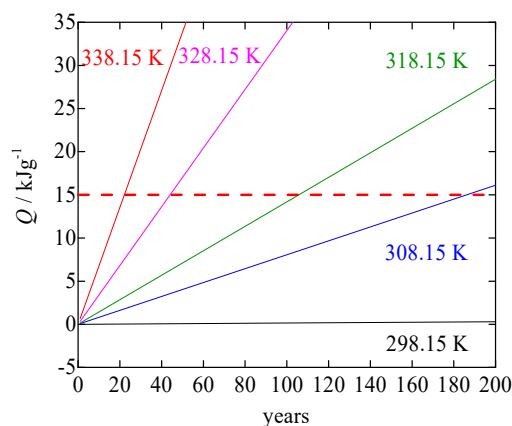


図-2 各保管温度における発熱量積算値のシミュレーション結果

シミュレーションの結果、高温になるにつれて空気中保管のバイオコークスの酸化が早く進むことが明らかとなった。エネルギー全てが酸化熱として消費される、すなわち、エネルギー残存率 0% となるのは、338.15 K では 22 年であるのに対し、308.15 K では 186 年必要であることも明らかになった。これより、燃料のバイオコークス化により、エネルギー密度を密にすることにより、空気中で長期間保管することが可能となる知見を得た。

表-2 各温度におけるバイオコークス保管経過年数とエネルギー残存率との関係

残存率 / %	経過年数 / 年					
	T / K	298.15	308.15	318.15	323.15	338.15
80			37	21	8	4
60			74	42	17	8
40		1000 over	111	63	26	13
20			148	84	35	17
0			186	105	44	22

3.2 反応速度定数の温度依存性

バイオコークスの反応速度定数の評価には (2) 式の Arrhenius 式を用いた速度論的解析を行った。

$$k = A \exp(-E_a / RT) \quad (2)$$

ここで、 k は反応速度定数、 A は頻度因子、 E_a は活性化エネルギー、 T は絶対温度、 R は気体定数を示す。(2) 式より今回用いたバイオコークスの活性化エネルギーは $12.725 \text{ kJ mol}^{-1}$ であった。(2) 式のアレニウス式より測定点をプロットし、外挿して考察した図を図-3 に示す。

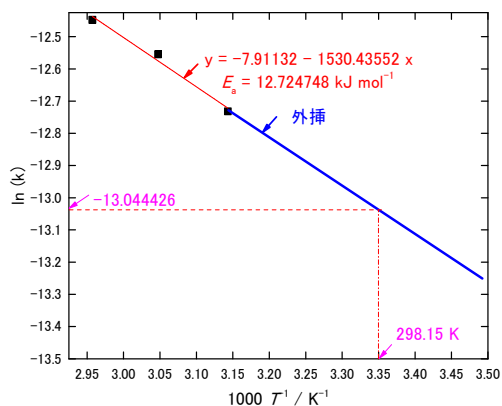


図-3 アレニウスプロットによる活性化エネルギーの算出。

また、熱流量曲線でシミュレーションできなかつた 298.15 K における反応速度定数は、外挿値より $k = 2.1621 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ と算出できた。

参考文献

- 1) 吉橋泰生、米持悦生、寺田勝英、「固体医薬品の安定性評価と微量熱量計の応用」、Netsu Sokutei 31 (2) (2004)、pp. 80-86
- 2) Ken Ohashi、Ken' ichi Sasauchi、Satoru Mizuno、Tamio Ida、Manabu Fuchihata and Takashi Suzuki : “Thermal Properties of Biocoke for Safety Storage”、第9回燃焼、焼却/熱分解、排出、気候変動に関する国際会議 (9th i-CIPEC)、2016。