

## 石炭コークス利用において二酸化炭素 20%排出抑制を可能にする

### 地域一体型廃棄バイオマスのバイオコークス化とその評価

報告者 大学院総合理工学研究科 メカニクス系工学専攻 准教授 井田民男  
共同研究者 大学院総合理工学研究科 メカニクス系工学専攻 准教授 湊端 学  
(株)ナニワ炉機研究所 取締役代表 村田悦夫  
三菱重工環境エンジニアリング株式会社 主事 川見佳正  
(株)コカ・コーラ 東京研究開発センター PM 立花慶久

#### 1. 背景

国内バイオマスの利活用は、平成 12 年に閣議決定された「バイオマス・ニッポン総合戦略」およびその後のロードマップにより、加速的にその利活用の開発が進められている。(1)(2)しかし、その転換技術によって主たる対象は木質系バイオマスあるいは草本系バイオマス等に限られ、市場展開も限られているきらいがある。今後、バイオマスの転換技術が発展し、その利活用が促進されるとバイオマスのバリエーションを広くし、多くのバイオマス量を安定供給することが求められる。

本研究では、バイオマスの骨格構造であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンの含有比率の差異と CHN（炭素、水素、窒素）の原子比率の差異に着目し、広範囲なバイオマスの熱分解特性を定量的に解析し、そのグルーピングを検討することを目的とした。試料として、木質系バイオマス、農産系バイオマス、食品残渣系バイオマス、果樹系バイオマスから代表的なバイオマスを選出し、その熱分析特性の変化を抽出し、それらの関連性について検討を行った。(3)

#### 2. 目的

企業から排出され海洋投棄で処理されていたバイオマス（リンゴ滓、焼酎滓等）や森林で残された残材、果樹剪定材等のバイオコークスの大量生産に従い、その推進と評価を行うことを目的とする。各地域に排出されるバイオマスのポテンシャルを見出し、バイオコークス化への導入を推進できることが期待される。

#### 3. 研究組織

(株)ナニワ炉機研究所 取締役代表 村田 悦夫  
三菱重工環境エンジニアリング株式会社 主事 川見 佳正  
(株)コカ・コーラ 東京研究開発センター PM 立花 慶久

#### 4. 研究方法

バイオマスの熱分解特性は、セルロース、ヘミセルロース、リグニンの主要 3 成分の含有比率とその形態構造に寄っていることは周知のことである。<sup>(4)(5)</sup>試料として、木質系バイオマスでは、針葉樹としてスギ幹部とスギ樹皮を、広葉樹としてコナラ幹部と桜幹を選定した。草本系バイオマスでは、河川敷に生育する葦および里山での処理で問題となっている竹を選定した。農産系バイオマスでは、野菜の生産調整で毎年、掘埋廃棄されるブロッコリーを、食品加工残渣では、社会的なブームの影で大量に廃棄され続けている芋焼酎滓とオカラを選定した。厨芥加工残渣系バイオマスでは、国内市場に多いコーヒー滓とペットボトル販売で大量廃棄されるお茶滓を選定した。果樹系バイオマスでは、季節的に大量に廃棄される桃剪定材と、ジュース販売により地方で廃棄されるリンゴ絞り滓およびバナナの皮を選定した。ここでは、紙面に都合上、その一部を報告する。

##### 4. 1 示差熱重量同時測定装置 (TG/DTA)

示差熱重量同時測定装置の構成 Fig.1 に、熱分析条件を Table1 に示す。電気炉内は±5K の範囲で温度設定が可能であり、試料の粒子中心部の温度測定にはφ0.3mm の Pt/Pt-13%Rh 熱電対を用いた。

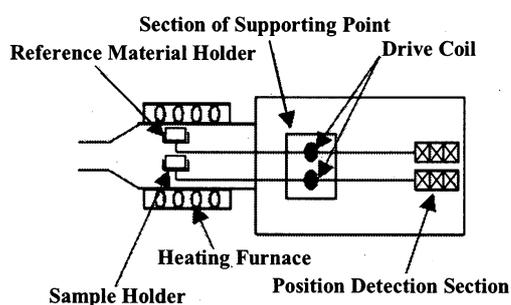


Fig.1 Schematic of TG/DTA Device

Table 1. Conditions of Thermal Analysis	
Sample weight (mg)	10
Gas flow rate (cm <sup>3</sup> /min)	200
Gas atmosphere	N <sub>2</sub> , Air
Max temperature (K)	1273
Heating rate (K/min)	10

##### 4. 2 特性曲線解析手法

本研究では、各種バイオマスの熱分解特性を定量的に検討するために、示差熱重量同時測定により得られた重量(TG)収率曲線と吸発熱特性(DTA)曲線からその変化を抽出し解析を行った。

図 2 に TG/DTA 曲線の例とその抽出ポイントを示す。ここで、太いラインが活性（空気）雰囲気での特性曲線を示し、細いラインが不活性（窒素）雰囲気での特性曲線を示している。左縦軸が重量収率を、右縦軸が吸発熱特性を示している。

バイオマスの熱分解特性を定量的に評価するためのポイントとして、TG 曲線からガス化開始温度を  $T_b$  点(K)、DTA 曲線から炭素成分の表面燃焼による 2 つめの発熱ピーク温度を  $T_c$  点(K)とした。<sup>(6)</sup>後述のバイオマスサンプルから鑑み、 $T_b$  点については、セルロース、ヘ

ミセルロースの含有比率の異なるバイオマスにおいてその差異が抽出できること、 $T_c$  点については、主にリグニンに起因する固定炭素の形態構造に差異が認められることから設定した。さらに、TG 曲線よりガス化終了温度  $T_e$  点(K)を設け、温度幅に対するガス化率に影響する観点からガス化開始温度  $T_b$  点(K)とガス化終了温度  $T_e$  点(K)を結んだときの直線の傾き度  $M$  (1/K) を抽出項目として設定した。

以上、2つの抽出点と1つの抽出項目により、各バイオマスの単位重量発熱量 (MJ/kg) [JIS M 8814 準拠にて分析]と炭素分率 (wt%) [CHN 分析値 (JIS M 8813 準拠にて分析)より抽出]との関連を調べ、そのマッピングによりグルーピングを行った。

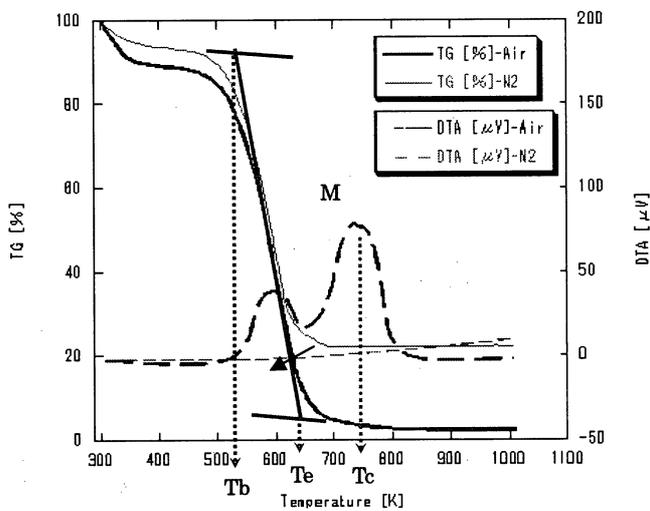


Fig.2 Example of Thermal Decomposition Curves and Conditional Points and Term of Gradient for Effect of Gasification, Heavy Lines Correspond to Active(Air) Environment and Fine Lines Correspond to Passive(N2) Environment

## 5. 研究成果

### 5. 1 木質系バイオマス

#### 5. 1. 1 針葉樹

スギ幹部、スギ樹皮の熱分解特性を Fig.3, Fig.4 に示す。Fig.3, Fig.4 より、ガス化開始温度  $T_b$  点が幹部は 570K、樹皮は 550K であることが分かる。これは、光合成に起因するバイオマスが有する主要 3 成分のうち、セルロースおよびヘミセルロースの含有比率が樹皮よりも幹部の方が多いためであると推察される。(4) (7)

2つめの発熱ピーク温度  $T_c$  点では、幹部が 730K、樹皮が 660K であった。その時の DTA 曲線の形状を見ると、幹部がスパイク状の曲線を描いているのに対し、樹皮は緩やかな山状の曲線を描いている。これは、幹部と樹皮に含まれる固定炭素の形態に違いがあり、幹部の方が温度に対して鋭敏でガス化速度が速いことを示唆している。

ガス化領域における最大傾斜度  $M$  は、幹部が  $1.0 \times 10^{-2}$  (1/K)、樹皮が  $0.48 \times 10^{-2}$  (1/K)

であった。このことは、温度幅に対するガス化率が樹皮に比べ、幹部の方が多くなっていることを示している。

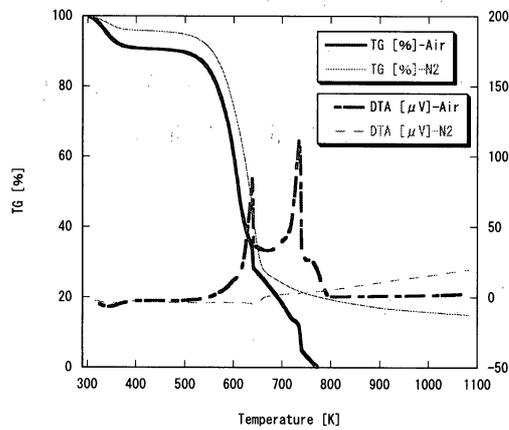


Fig.3 Thermal Decomposition Curve for Trunk of Cedar

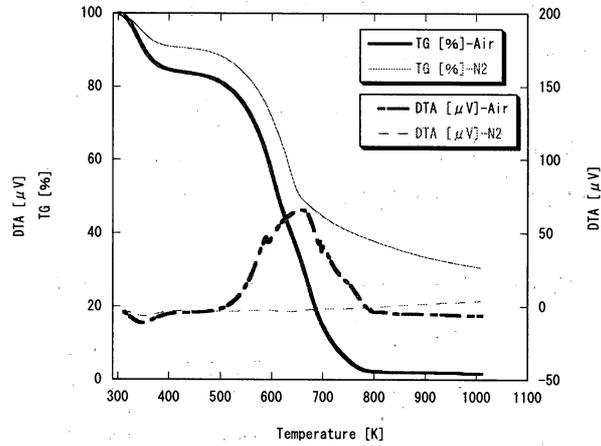


Fig.4 Thermal Decomposition Curve for Bark of Cedar

### 5. 1. 2 広葉樹

Fig.5, Fig.6 にコナラと桜の熱分解特性を示す。コナラと桜のガス化開始温度  $T_b$  点はともに 560K であり、DTA 曲線の第 2 の発熱ピーク温度  $T_c$  点は、コナラが 720K、桜が 730K であった。さらに、ガス化領域における傾斜度  $M$  は、コナラが  $1.0 \times 10^{-2}$  (1/K)、桜が  $0.77 \times 10^{-2}$  (1/K) であった。これらの結果と TG 曲線と DTA 曲線の形状が酷似していることから、コナラと桜の主要成分の含有比率はほぼ同じであるものと推察される。

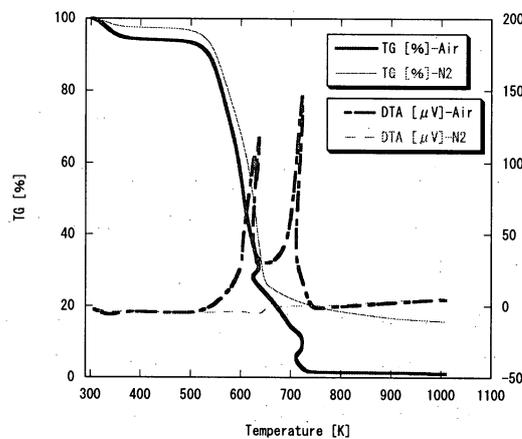


Fig.5 Thermal Decomposition Curve for Konara Oak

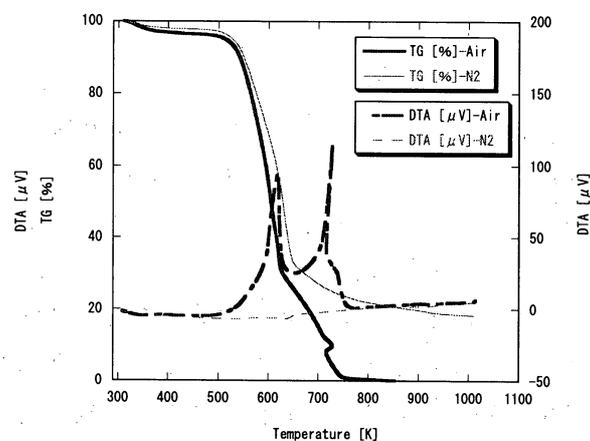


Fig.6 Thermal Decomposition Curve for Sakura

2 草本系バイオマス

Fig.7, Fig.8 に葦と竹の熱分解特性を示す。ガス化開始温度  $T_b$  点は、葦が 550K, 竹が 530K であり、DTA 曲線の  $T_c$  点は、葦が 730K, 竹が 680K であることが分かる。また、ガス化領域における最大傾斜度  $M$  に関しては、葦が  $0.59 \times 10^{-2}$  (1/K), 竹が  $0.77 \times 10^{-2}$  (1/K) であることが分かった。

これらの結果と DTA 曲線の  $T_c$  点の差異および葦の  $T_c$  点における緩やかな発熱特性に着目すると、葦の固定炭素の形態は竹と異なり、よりガス化しにくい形態をとっていることが理解できる。

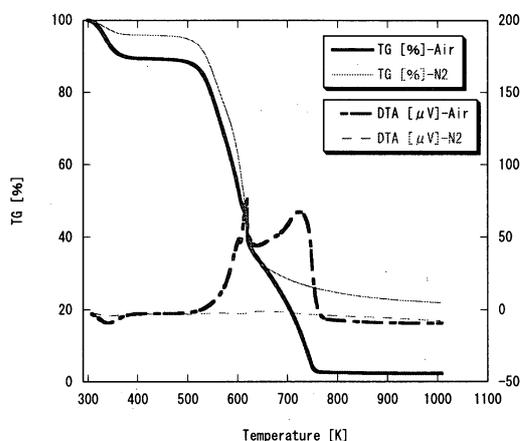


Fig.7 Thermal Decomposition Curve for Reed

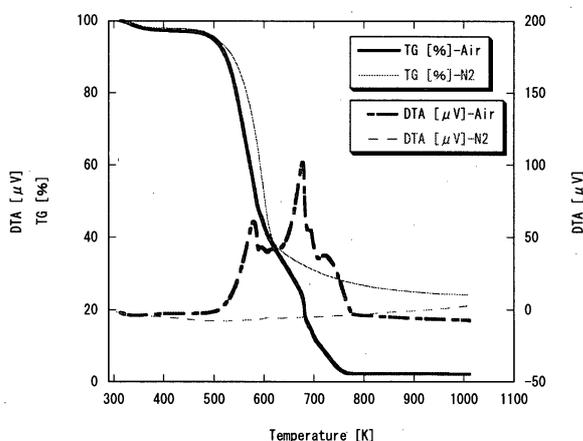


Fig.8 Thermal Decomposition Curve for Bamboo

6. エネルギー及び形態構造相関

以上の定量的な熱分解分析に基づき、エネルギー的な観点からバイオマスの総発熱量 (kJ/kg) と含有炭素の形態構造の観点から炭素原子比率(wt%)との相関を論じる。Table2 に各相関図に用いた各種バイオマスの凡例を、Fig.9, Fig.10 には各種バイオマスのガス化開始温度  $T_b$  点と総発熱量および炭素原子比率との関係を示す。

両図ともに、ガス化開始温度  $T_b$  点に対して、ほぼ正比例の関係にある。Fig.9 では、ガス化過程の初期のガス化開始温度  $T_b$  点が低いほど総発熱量が少なく、高いほど総発熱量が多い関係にあることが得られた。エネルギー的な観点からは、その傾きが 80kJ/K の差が定量的に決定できることから、例えばガス化に要する外部エネルギー供給量の差を算術できることになる。しかし、木質系バイオマスおよび草本系バイオマスにおいて、ガス化開始温度  $T_b$  点が高いのに対して、総発熱量が他のバイオマスに比べ 10%程度低い。このことは、セルロースが極めて発達している、すなわちセルロースの含有比率の多いバイオマス特有の傾向である可能性があり、含有炭素の形態構造の差異を定量的に分析する必要がある。

Fig.10 もほぼ正比例の関係にあることから、ガス化特性における性状については上述と同じ推察ができる。特に、原子比率との相関が顕著に現れていることから、バイオマスの形態構造との関連の議論が必要になることを示唆している。

次に、Fig.11 にガス化のプロセスを定量的に指標可能なガス化開始温度  $T_b$  点と温度幅に対するガス化率に帰属する傾斜度  $M$  との関係を示す。ガス化過程の最大傾斜度  $M$  とガス化の開始初期温度は、正比例の関係にあることが示された。このことは、ガス化の開始温度が高いほど、温度幅に対するガス化率が多くなる傾向にあることを示している。Fig.17, Fig.18 の結果と合わせて考察すると、バイオマスの形態構造上、炭素原子比率が高いバイオマスほどガス化開始温度が高温にシフトするが、温度幅に対するガス化の割合は多くなることを示唆し、また相対的に発熱量も多くなっている。

Table2 Legend of Raw Biomass on Each Correlation Chart

◆ Sawdust	■ Bark
× Konara Oak	▲ Sakura
◇ Reed	■ Bamboo
◆ Broccoli	■ Distilled Spirit Grounds
× Okara	▲ Coffee Grounds
● Tea Grounds	◇ Pruning Peach
□ Apple Grounds	× Banana Peel

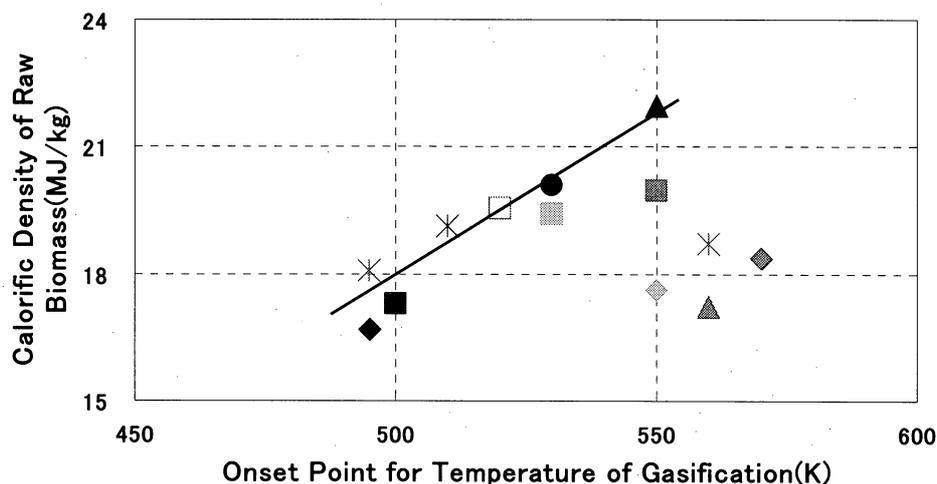


Fig.9 Correlation between Total Calorific for Unit Weight and Onset Points for Temperature of Gasification

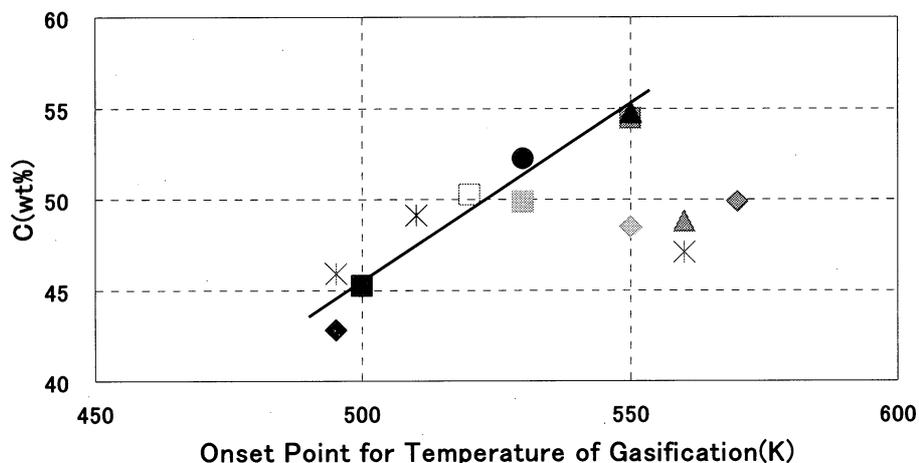


Fig.10 Correlation between Atomic Carbon Ratio and Onset Points for Temperature of Gasification

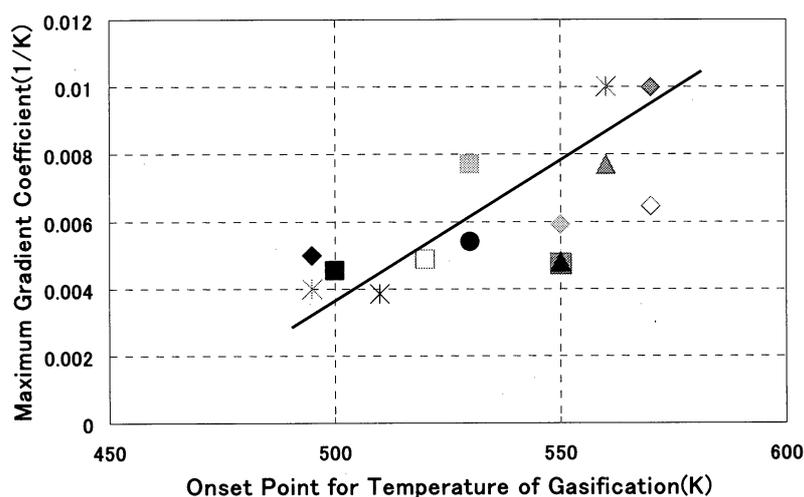


Fig.11 Correlation between Maximum Gradient Coefficient for Effect on Gasification Process and Onset Points for Temperature of Gasification

## 7. 結言

本研究では、バイオマスを組成・熱分解分析からその特性を定量的に解析するために、多種多様に存在するバイオマスを属性ごとにわけ、組成・熱分解特性の変化とその相関を元に、重量収率曲線からガス化開始温度と吸発熱特性曲線から 2 つめの発熱ピーク温度、重量収率曲線からガス化領域における最大傾斜度に関して 2 つの抽出点と 1 つの抽出項目を設定し、それらの相関から次のような結果を得た。

(1) ガス化開始温度と総発熱量および炭素原子比率の相関からガス化開始温度の差異により、エネルギー的な観点からは  $80(\text{kJ/K})$ 、形態構造的な観点からは  $0.002(1/\text{K})$  の差が生じることが分かった。

- (2) 各種バイオマスに含まれる残炭成分はほぼ均一に 750K 付近で発熱することを示した。
- (3) バイオマスの属性により、ガス化開始温度の差異による総発熱量および温度幅に対するガス化率の増加率は異なるが、バイオマス全体を巨視的に見ると、ガス化開始温度が 50K 高温側に移ることにより、総発熱量が 25%増加するとともに、ガス化率も約 100%増加することを示した。

#### 8. 今後の展開

石炭コークスを国内消費の 20%を代替するには、約 600 万<sup>3</sup>トンのバイオマスが必要となる。森林資源は、800 万 m<sup>3</sup>/年が潜在的に備蓄されていると推算しているが、全量森林から運び出しても絶乾ベースで 400 万<sup>3</sup>トンの木質資源しかなく、カバーしきれない状況である。

コーヒー滓、お茶滓等の厨芥バイオマスは、42 万<sup>3</sup>トンの排出が見込めるが、まだまだ足りない状況である。このような状況に鑑み、本研究結果より、多種多様な光合成に起因するバイオマスの熱分解特性を定量的に解析し、その内部構造との相関を理解することによって、バイオコークス化の定量的な指針の可能性を見出した。

今後は、より精度を高める上でバイオマスの内部形成状態を加味した定量的な指針を見出すことを目指し、石炭コークス 20%代替を可能にするバイオマス資源量の拡大を図る。

#### 引用文献

- (1) 農林水産省：バイオマス・ニッポン，<http://www.maff.go.jp/j/biomass/index.html>，2002
- (2) 日本エネルギー学会：バイオマスハンドブック，(2002) 113-119
- (3) 木谷収：バイオマス，コロナ社，(2004) 12-13
- (4) 原口隆英，寺島典二，臼田誠人，越島哲夫，坂井克己，諸星紀幸，寺谷文之，甲斐勇二，志水一允，榊原彰：木材の化学，文永堂出版，(1985) 2-5，112
- (5) 高橋徹，中山義雄：木材科学講座 3 物理，海青社，(1993) 48-50
- (6) 井田民男，難波邦彦，佐野寛：バイオマス揮発成分を利活用するための熱分析と基礎燃焼特性，高温学会誌・Vol.33，(2007)，No.1 43-47
- (7) 城代進，鮫島一彦：木材科学講座 4 化学，海青社，(1993) 41-62