

廃棄物系バイオマスの炭化処理における効率的な水素製造法の確立

と得られる炭化物の特性評価

浅田 隆志・乾 実紗希

(共生システム理工学類 産業システム工学専攻)

要約: スギおが屑を 600~1000°Cで炭化し、炭化時に発生したガス量と得られたスギ炭化物の特性を評価した。炭化時に発生するガス中には、水素と一酸化炭素が多く、メタンや二酸化炭素も含まれていた。水素は 800°C以上の炭化温度で多く発生し、1000°C炭化時に 1 g のスギおが屑から合計約 9 mmol の水素が発生した。また、1000°Cのスギ炭化物のヨウ素吸着性能は 172 mg/g であった。炭化時に副生成する水素の有効利用が期待される。

Key Words: 炭化, 炭化物, 廃棄物系バイオマス, 木質バイオマス, 水素

1. 緒言

2006 年 12 月の時点において廃棄物系バイオマスのうち木質バイオマスである製材工場残材は年間約 430 万トン発生し、そのうち約 95%は製紙原料やエネルギー等に利用されているが、約 5%は未利用の状態である。また、建設発生木材は年間約 470 万トン発生し、そのうち約 70%は製紙原料や家畜敷料等に利用されているが、約 30%は未利用の状態である。また、未利用の木質バイオマスであるの林地残材は年間約 340 万トン発生しているがほとんど利用されておらず⁽¹⁾これらの有効活用が求められている。

木質バイオマスの有効活用法の一つとして、炭化が挙げられる。木質バイオマスの炭化により得られる木炭は、燃料としての利用やガス化によるエネルギー利用、またマテリアル利用として環境浄化材料の他に、農業用地における土壌改質、油吸着、融雪、家屋の床下調湿、電磁波シールド、家畜飼料への混入等多様に用いられている^(2,3)。し

かし、我が国の木炭消費量は、1940 年頃年間約 270 万トンであったが、近年では年間約 20 万トン⁽⁴⁾にまで減少した。

木炭の原料である木質バイオマスは、化石資源等とは異なり再生可能であり、また化石資源由来の製品に比べると二酸化炭素の排出による環境負荷影響が少ないことから、これからの資源循環型社会において重要な役割を担うと考えられる。しかしながら、従来の木炭製品では販路にも限界があり、今以上の木炭消費を期待することは困難である。今後、木炭製品の消費量を増加させるためには、従来の木炭製造に新たな価値を付与し、機能性の高い木炭を製造することが重要であると考えられる。

これに対して、本研究においては、木炭を製造する際に排ガスとして発生する水素に着目した。通常は製炭時に発生する排ガスはそのまま大気中に放出されることが多いが、排ガス中には、水素の他に一酸化炭素やメタン等エネルギーとして有用な成分が含まれていることが知られている⁽²⁾。木

質バイオマスの炭化により、発生するガスをエネルギーとして利用し、また同時に得られる炭化物をマテリアル利用することにより炭化物製造に新たな価値を付与することを目的とした。従って、本研究においては、廃棄物系バイオマスや未利用バイオマスのうちの木質バイオマスを炭化する際に発生する水素を燃料電池や水素自動車等の水素源として利用するために、効率的に水素を発生する炭化条件を検討し、また、その炭化条件で得られる炭化物を有効活用あるいは高機能化するために炭化物の特性を評価した。

2. 実験方法

炭化処理方法

炭化処理の試料としてスギ (*Cryptomeria*) のおが屑を用いた。試料の炭化は管状電気炉 TMF-500N (アズワン) に炉心管として石英ガラス管 (50 mm O.D.×47 mm I.D.×600 mm) を用いて行った。Fig. 1 に示すように炉心管入口側に、熱電対および窒素ガスを導入するためのガラス管を挿入したテフロン栓、出口側に発生ガスを排出するためのガラス管を挿入したテフロン栓を取り

付けた。炉心管入口側のガラス管には窒素ポンペを出口側には、発生ガスを冷却する冷却浴とリービッヒ冷却管を接続し 10°C の水を循環させた。炭化処理時にはリービッヒ冷却管の出口に、10 L のサンプリングバックを接続して、炭化処理により発生したガスを捕集した。

試料 2 g を入れた灰分測定用灰皿 (長さ 50 mm×幅 30 mm×高さ 10 mm) 3 個を炉心管中心部に設置し、窒素ガス (純度 99.99 % 以上) を流速 25 mL/min で流しながら、昇温速度 5°C/min で目的の炭化温度まで昇温した。目的の炭化温度 (600, 800, 1000°C) で 1 時間保持した後自然放冷した。発生したガスを捕集するサンプリングバックは目的とする炭化温度に達した時点で、その炭化温度で 1 時間経過した時点で交換し、炭化終了後 1 時間経過した時点まで発生ガスを捕集した。

発生ガス成分の分析方法

サンプリングバックに捕集した発生ガス中の水素、一酸化炭素、二酸化炭素濃度は熱伝導度検出器 (TCD) を装備したガスクロマトグラフ GC-8A (島津製作所) を用いて検量線法により測定した。ガスクロマト

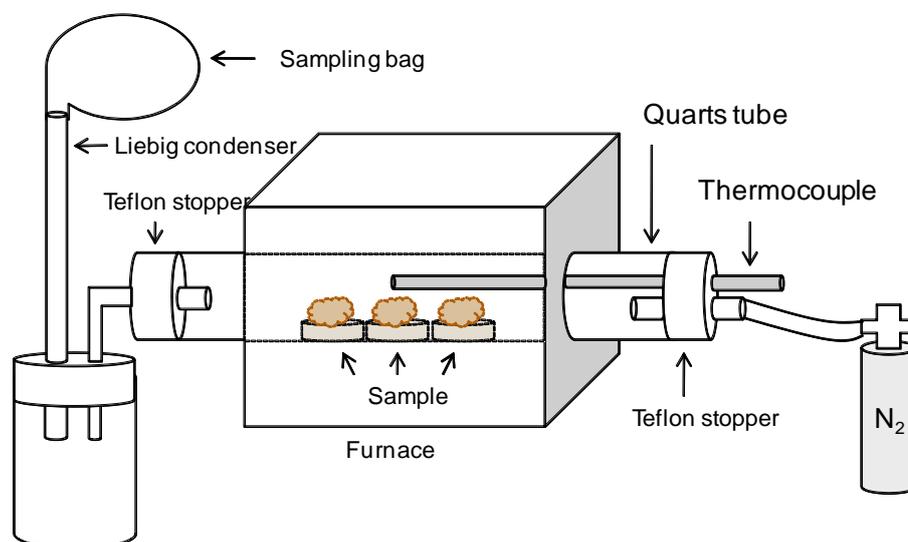


Fig. 1 Apparatus for carbonization and gas sampling

グラフ条件を Table 1 に示す。

Table 1 Gas chromatographic conditions

Detector	120°C
Temperature	
Column	Active Carbon 30/60 Glass 3 m×3.2 mm I.D.
Column	80°C
Temperature	
Carrier Gas	He 30 mL/min

炭化物の特性評価方法

炭化処理により得られたスギ炭化物の特性として灰分、揮発分、固定炭素、ヨウ素吸着性能を測定した。

灰分、揮発分、固定炭素は JIS M8812 石炭類及びコークス類—工業分析方法⁽⁵⁾に従って測定した。また、ヨウ素吸着性能は、JIS K1474 活性炭試験方法⁽⁶⁾に従って測定した。

3. 結果と考察

炭化時に発生するガス量比較

炭化過程において試料 1 g (乾燥重量) 当たりから発生したガス量の比較を Fig. 2 に示す。いずれの炭化温度においても水素、メタン、一酸化炭素、二酸化炭素が検出された。600°C炭化時は一酸化炭素発生量が最も多かった。炭化温度 800°Cになると水素の割合が増加し、一酸化炭素と水素の発生量が同等になった。炭化温度 1000°Cでは水素と一酸化炭素の発生量がさらに増加し、メタン、二酸化炭素の 2 倍程度であった。炭化温度の上昇により、メタン、二酸化炭素の発生量はあまり変化しないが、水素お

よび一酸化炭素の発生量が増加し、発生ガス中の水素、一酸化炭素の割合が増加した。

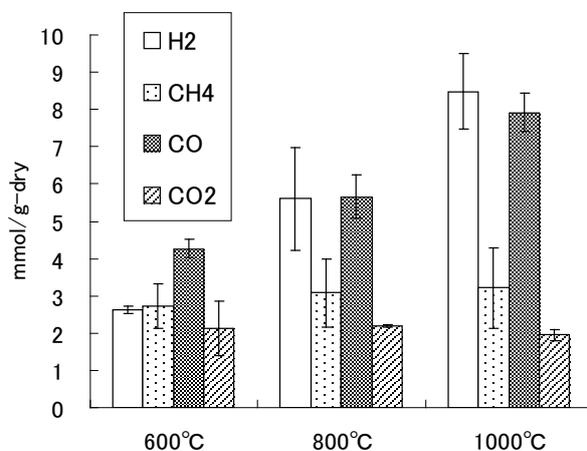


Fig. 2 Gases amounts (mean ± S.D.) evolved at difference carbonization temperature. (N=3)

炭化温度による水素発生量比較

各温度における水素発生量の比較を Fig. 3 に示す。

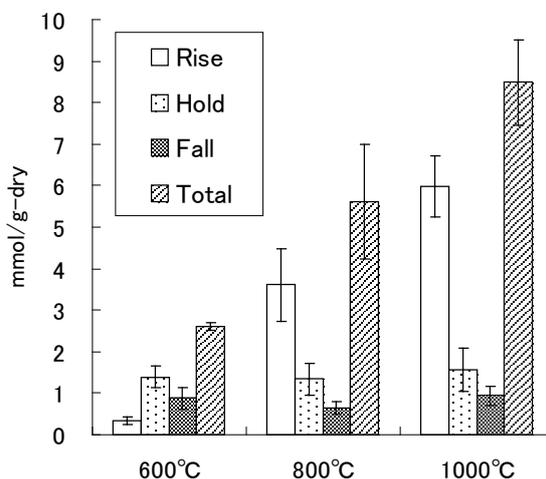


Fig. 3 Hydrogen gas amounts (mean ± S.D.) evolved at difference carbonization temperature. (N=3)

600°C炭化の昇温時に発生した水素量は少なく、800°C炭化の昇温時に水素発生量が急

激に増加したことから、スギおが屑の炭化では 600℃より高い温度で水素が発生していることが分かる。しかし、目的炭化温度での保持時は炭化温度が高くなっても水素発生量に差がないことから、800℃以上の温度で長時間炭化することが、水素を多く発生することになると考えられる。さらに、炭化工程が終了し炭化炉内の温度降下時においても水素が発生していたことから、製炭時の全工程に渡って水素を回収することが理想であると考えられる。

1000℃炭化時には、試料 1 g (乾燥重量) から、合計約 9 mmol の水素が生成した、燃料電池車が 500 km 走行するのに必要な水素を 5.3 kg⁽⁷⁾として計算すると、約 600 g のスギおが屑の炭化により約 160 g の炭化物が得られ、燃料電池車を約 1 km 走行可能な水素が副生成することになる。

また、2004年3月の第12回燃料電池実用化戦略研究会資料⁽⁸⁾によると、2020年における水素のコスト目標値は、450円/kgである。本研究の1000℃炭化時の結果から計算すると、スギおが屑約56kgを1000℃で炭化することにより、水素1kgと炭化物約15kgが得られる。従来廃棄していた副生成ガスを販売することにより、炭化物の販売1kg当たり約30円の利益を追加できることが考えられる。

炭化温度によるメタン発生量比較

各温度におけるメタン発生量の比較を Fig. 4 に示す。

メタンも水素と同様にエネルギー源として有用な物質であり、(1)式のように水蒸気との反応により、水素を生成することが知られている⁽⁹⁾。炭化により発生したメタンを水素に変換することにより、水素の生成

量を増加させることが可能であると考えられる。

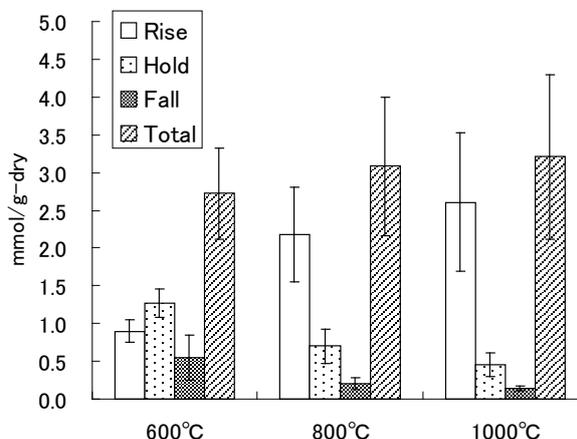
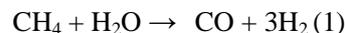


Fig. 4 Methane gas amounts (mean ± S.D.) evolved at difference carbonization temperature. (N=3)

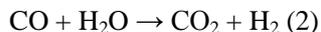
昇温時を比較すると、600℃から800℃への温度上昇時にメタン発生量が増加し、また800℃から1000℃への上昇時は、増加が認められず同等であった。しかし、炭化温度の上昇に伴い目的炭化温度での保持時の生成量が減少する傾向が認められた。従って、600℃から800℃の領域でメタンは活発に発生することが分かる。また、水素と同様に炭化工程が終了し炭化炉内の温度降下時においてもメタンが発生した。

炭化温度による一酸化炭素発生量比較

各温度における一酸化炭素発生量の比較を Fig. 5 に示す。

一酸化炭素は、水素と同様にスギおが屑炭化の炭化時に多く発生するガスであることから、有効利用が期待される。これに対して、一酸化炭素は(2)式のように水蒸気との反応により、水素を生成することが知られている⁽¹⁰⁾。炭化により発生した一酸化炭

素を水素に変換することにより、水素の生成量を増加させることが可能であると考えられる。



一酸化炭素は、目的炭化温度までの昇温時に一定の割合で発生量が増加し、炭化温度が上昇しても目的炭化温度での保持時の発生量に差はないことから、炭化温度600°Cから1000°Cまで発生量に大きな差はなく、炭化温度が高いほど、長時間炭化したことになるため炭化温度の上昇に伴い一酸化炭素発生量が増加したことが考えられる。

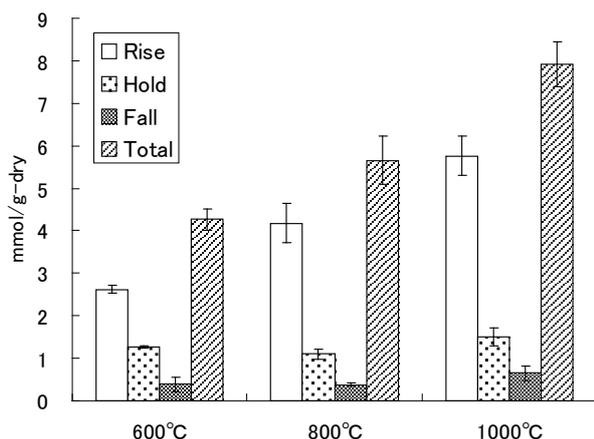


Fig. 5 Carbon monoxide gas amounts (mean \pm S.D.) evolved at difference carbonization temperature. (N=3)

生成した炭化物の特性

得られたスギおが屑炭化物の特性を Table 2 に示す。600°Cから1000°Cの炭化により得られたスギ炭化物の灰分、揮発分、固定炭素等の物性は、報告されているようなスギ炭化物の物性⁽¹¹⁾と同様であった。

スギおが屑炭化物のヨウ素吸着性能を Table 3 に示す。木炭や活性炭の場合、ヨウ素吸着性能の値は、BET (Brunauer Emmett

Teller)表面積の値に近似することが報告されている⁽¹²⁾。

Table 2 Properties of charcoals.

Carbonization Temperature (°C)	Yield (%)	Ash (%)	Volatile Matter (%)	Fixed carbon (%)
600	29.4	1	9	88
800	27.3	1	5	92
1000	27.3	2	1	96

Table 3 Adsorption capacity for iodine of charcoals.

Carbonization Temperature (°C)	Adsorption capacity for iodine (mg/g)
600	< 100
800	187
1000	172

ヨウ素吸着性能は、800°Cが最も大きく187 mg/gであったことから、BET 表面積も、800°Cが最も大きく約200 m²/g程度であることが推測され、一般的な木炭の表面積と同程度であると考えられる。また、600°C炭化物と800°C炭化物のヨウ素吸着性能の差が大きいことから、600°Cから800°Cの間で比表面積が急激に増加したことが推測される。1000°C炭化物は800°C炭化物より、ヨウ素吸着性能がやや小さく、BET 比表面積も小さいことが推測される。これは、1000°C以上の炭化温度では熱収縮のために細孔が収縮することが報告されており⁽¹³⁾、本研究においても同様の原因が考えられる。

炭化時に水素が多く発生した、800°C以上

の温度の炭化物は、細孔の発達が大きく、表面の極性も小さいことから、極性の小さいベンゼン、トルエンをはじめβ-エストラジオールやビスフェノール A 等の化学物質の吸着除去等^(14, 15)や遊離残留塩素の除去⁽¹⁶⁾に優れていることが報告されており、本研究で得られた 800°C, 1000°C スギ炭化物も同様の効果があると考えられる。

4. 結論

スギの炭化時に発生するガスは、水素の他にもメタンや一酸化炭素等のエネルギー源として有用なガスが発生したことから、木質バイオマスの炭化時に副生成する水素等の有用ガスが今後のエネルギー源の一つとして、有用であると考えられる。800°C以上の炭化温度で炭化することにより、多くの水素を発生し、1000°C炭化時には、スギ 1 g から水素約 9 mmol 発生した。また、炭化の結果得られた炭化物の性状は、すでに報告されているスギ炭化物の性状とほぼ同等で、1000°C炭化物のヨウ素吸着性能は 172 m²/g であった。

文 献

- (1) 社団法人 有機資源協会, 平成 19 年度版 バイオマスニッポンパンフレット
- (2) 石原茂久, 機能性材料としての木炭, 材料, 48 (5) 473-482 (1999)
- (3) 宮藤久士, 坂志朗, 古くて新しい木炭のゆくえ, 材料, 55 (4) 356-362 (2006)
- (4) 林野庁, 森林・林業統計要覧(2004)
- (5) JIS M8812 石炭類及びコークス類—工業分析方法(2004)
- (6) JIS K1474 活性炭試験方法 (2007)
- (7) 市川勝, 水素エネルギーがわかる本, オーム社 (2007)
- (8) 第 12 回燃料電池実用化戦略研究会資料 <http://www.enecho.meti.go.jp/info/committee/nennryoudennchi/syouraizou.pdf>
- (9) 伊藤直次, 水素製造・貯蔵輸送と反応分離膜, 日刊工業新聞社 (2008)
- (10) Harry Marsh and Francisco Rodriguez-Reinoso, Activated Carbon, Elsevier, London (2006)
- (11) 人見充則, 計良善也, 立本英機, 安部郁夫, 川舟功朗, 幾田信生, 多孔性炭素材料の吸着性評価法(第 3 報), 炭素, 160, 247-254 (1993)
- (12) 安部郁夫, 活性炭の性能評価法, 炭素, 204, 200-208 (2002)
- (13) 安部郁夫, 岩崎訓, 岩田良美, 古南博, 計良善也, 木炭の製造方法と吸着特性の関係, 炭素, 185, 277-284 (1998)
- (14) Takashi Asada, Shigehisa Ishihara, Takeshi Yamane, Akemi Toba, Akifumi Yamada and Kikuo Oikawa, Science of Bamboo Charcoal, *J. Health Sci.*, 48 (6) 473-479 (2002)
- (15) Takashi Asada, Kikuo Oikawa, Kuniaki Kawata, Shigehisa Ishihara, Tsutomu Iyobe and Akifumi Yamada, Study of Removal Effect of Bisphenol A and β-Estradiol by Porous Carbon, *J. Health Sci.*, 50 (6) 588-593 (2004)
- (16) Takashi Asada, Ayako Okazaki, Kuniaki Kawata and Kikuo Oikawa, Removal of Free Chlorine and Chloramine with Bamboo Charcoal, Carbon 2008 (Nagano, Japan), CDROM, P0288 (2008)