

令和2年度  
修士学位論文

木質バイオマスに含まれる無機物が自己発熱へ及ぼす影響

令和3年3月

三重大学大学院 生物資源学研究科 共生環境学専攻

環境情報システム工学講座

応用環境情報学教育研究分野

宮脇 望充

# 目次

Abstract .....	1
第1章 緒言 .....	2
1.1 バイオマスの自然発火による事故.....	2
1.2 自己発熱を活用したバイオチャーの製造.....	3
1.3 半炭化とバイオチャー.....	4
1.4 国内における木質バイオマスのエネルギー利用.....	6
1.5 研究目的.....	8
第2章 微生物活動による木質バイオマスの自己発熱 .....	10
2.1 はじめに.....	10
2.2 実験概要 .....	11
2.2.1 試料および実験装置 .....	11
2.2.2 実験方法.....	13
2.3 結果と考察.....	13
第3章 木質バイオマスの発火温度.....	15
3.1 はじめに.....	15
3.2 実験方法.....	15
3.3 結果と考察.....	15
第4章 堆肥化温度からの化学的酸化反応による発熱 .....	17
4.1 はじめに.....	17
4.2 実験方法.....	17
4.3 結果と考察.....	17
第5章 おがくずと樹皮チップの発熱挙動の差.....	19
5.1 はじめに.....	19
5.2 実験方法.....	19
5.3 結果と考察.....	19
第6章 バイオマスに含まれる無機物の自己発熱への影響.....	22
6.1 はじめに.....	22

6.2	水洗浄による樹皮チップの無機物除去.....	22
6.2.1	実験方法.....	22
6.2.2	結果と考察.....	22
6.3	洗浄した試料と通常の試料を用いた自己発熱.....	23
6.3.1	実験方法.....	23
6.3.2	結果と考察.....	23
第7章	含水率が樹皮チップの自己発熱へ及ぼす影響.....	25
7.1	はじめに.....	25
7.2	実験方法.....	25
7.3	結果と考察.....	25
第8章	結言.....	27
謝辞 28		
引用文献.....		29

## Abstract

Biomass may ignite due to biological oxidation and chemical oxidation. If this phenomenon (spontaneous ignition) is controlled, it would be possible to produce biochar at a lower cost without the need for an external heat resource. We investigated if self-heating could be controlled by using sawdust and bark chips. When sawdust and bar chips were used under controlled conditions, the bark chips temperature increased to the torrefaction temperature. The ash content of bark chips was approximately 2%d.b. higher than that of sawdust; consequently, the inorganic substances contained in the bark chips might affect the self-heating. Self-heating was suppressed when inorganic substances were removed by washing with water. Therefore, the inorganic substances in the biomass might have affected self-heating. The potassium content of the bark chips was reduced remarkable by washing, and there was a possible influence of potassium on self-heating. Finally, the effect of moisture content on self-heating was investigated to obtain stable reactivity. Thus, at a moisture content of 40%w.b., a steady self-heating behavior may be realized.

## 第1章 緒言

### 1.1 バイオマスの自然発火による事故

堆積された石炭，RDF（Refuse Derived Fuel：廃棄物固形化燃料），および種々のバイオマスは時として自ら発熱し自然発火を引き起こす（Wang et al. 2003a<sup>1</sup>; Fu et al. 2005<sup>2</sup>; Torrent et al. 2015<sup>3</sup>）。Fig.1 にバイオマスの自然発火による火災の例を示す。写真左はアメリカ，ジョージア州，バロー郡でのマルチング材の自然発火による火災<sup>4</sup>，写真右は日本，新潟県柏崎市，柏崎刈羽原子力発電所での木材チップの自然発火による火災の様子<sup>5</sup>である。García-Torrent ら（2012）<sup>6</sup>によると，バイオマスの自然発火は地下鉱山での火災の 12%，農産食品産業での火災の 6%を占めるとされている。また，バイオマスの自己発熱と自然発火は火災の危険性だけでなく，有毒ガスの放出につながる可能性もあり，人体の健康を害する恐れがある（Wang et al. 2003b<sup>7</sup>; Itoh et al. 2018<sup>8</sup>）。バイオマスの自然発火による事故は日本国内においても実際に報告されており，平成 15 年 8 月 14 日に三重県が設置運営する「三重ごみ固形燃料発電所」の RDF 貯蔵槽において火災が発生し，作業員 4 名が負傷する事態が発生している（鈴木 2004）<sup>9</sup>。これらのことから，石炭およびバイオマス資源を保管する際に適切な保管方法を理解することが不可欠であり，自然発火を遅延させることは防災の観点から非常に重要である。Fig.2 に自然発火のメカニズムの簡易的な図を示す。Li ら（2006）<sup>10</sup>は，生物学的酸化反応，すなわち微生物活動による発酵・堆肥化が堆積された木材チップの自然発火を誘発するのに重要な役割を果たしたと報告している。また，Bowes ら（1984）<sup>11</sup>によれば，自然発火は酸化性雰囲気下における自発的な発熱反応によって引き起こされるとされている。バイオマスの自然発火の要因はバイオマスの種類やその他の様々な条件に依存するため複雑ではあるが，現在では既往の研究から自然発火のメカニズムが解明されつつあり，バイオマスの自然発火は微生物活動による発酵・堆肥化による蓄熱と，バイオマスが酸素と反応することで起こる化学的な酸化反応による発熱を経て起きると考えられている（Ashman et al. 2018）<sup>12</sup>。また，バイオマスの自己発熱による発熱量は堆積されるバイオマスの量が多いほど大きくなるため（Francesco et al. 2019）<sup>13</sup>，バイオマスの保管の際にはなるべく堆積させる高さを低くすることが推奨されている。日本においても，腐敗による蓄熱が起きる恐れのある廃棄物については，環境省が堆積高さを 5 m 以下にすることを強く推奨している。このように多くの研究では，自然発火によって生じる火災がエネルギー産業や人々の健康へ損害を与えることを防ぐため，堆積されたバイオマスの自然発火を防止する方法を検討している。



Fig.1 Fire caused by spontaneous combustion of biomass.

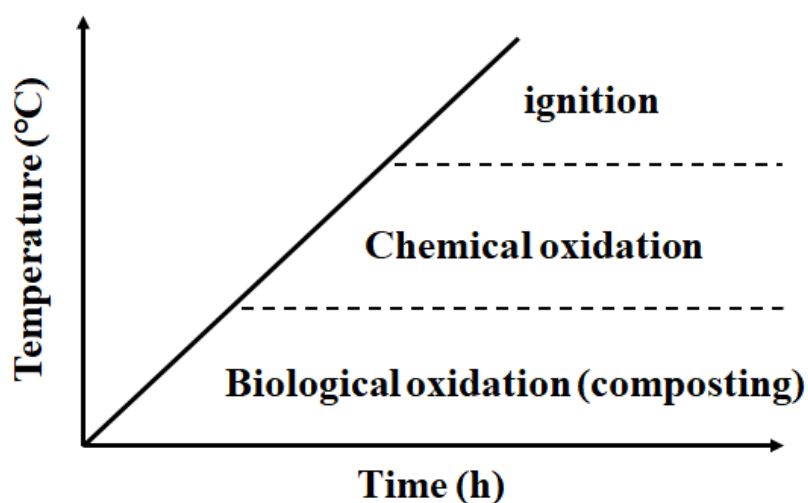


Fig.2 Spontaneous ignition mechanism in biomass.

## 1.2 自己発熱を活用したバイオチャーの製造

自然発火に関する研究の多くがこの現象を防止するためのものである一方で、伊藤ら (2019) <sup>14</sup> はバイオマスの低温酸化による自己発熱を利用する新しいバイオチャー製造方法を報告した。この方法では、高圧下で牛糞を自己発熱させ、放熱によって実験用機内の試料の温度が低下しないよう制御することで試料の温度を半炭化温度まで到達させることに成功し、従来の炭化方法と比べて環境に対する影響の少ない炭化方法で高含水率のバイオマスである牛糞の炭化を実現した。このように、バイオマスの自己発熱を利用・制御できれば、外部熱源を必要とせず、環境への負荷を抑えつつ低コストでバイオチャーの製造が可能であることが示唆されている。

### 1.3 半炭化とバイオチャー

半炭化とは、400~600℃で試料を熱分解させる通常の炭化と比較して、200~300℃の範囲で行われる穏やかな熱分解での炭化と定義されている (Van der Stelt et al. 2011) <sup>15</sup>. Fig.3 に木質の炭化の概略図を示す. 通常の炭化を行うメリットとしては、炭化を行う段階で試料中の水分や揮発物等が揮発されるため、炭化物を燃焼させても煙が出にくくなること、より純粋な炭素の塊に近づくために発熱量が向上すること、揮発物等が揮発することによって多孔質になるため、吸着剤等、エネルギーとしての利用以外にも用途が増えることが挙げられる. 炭化を行うことで煙が出にくくなることは、特に発展途上国において家庭内大気汚染を防止することに役立つ. Goldenberg ら (2018) <sup>16</sup> によると、発展途上国においては調理等の際に屋内で薪などの固形バイオマス燃料を燃焼させる場合が多く、その際、燃料が不完全燃焼した場合に、二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>)、メタン (CH<sub>4</sub>)、亜酸化窒素 (N<sub>2</sub>O)、一酸化炭素 (CO) 等の物質が排気され、それによって家庭内大気汚染 (Household Air Pollution) が起きるとされている. 家庭内大気汚染は人体の健康にとって非常に有害であり、年間約 220~360 万人が家庭内大気汚染によって死亡していると報告されている. これは世界の死亡率の約 3.9~6.4%を占める. このことから、バイオマスを炭化することは、燃料として使用する場合には非常に有効であるといえる. しかし、通常の炭化を行う温度では熱分解が過剰に起きてしまうため、可燃部分が減少するというデメリットがあった. そこで、より低い温度で熱分解させることによって、揮発物等を揮発させながらも、可燃部分を可能な限り残存させることを目的としたものが半炭化である (Fig.4). 半炭化を行うことで、通常の炭化と同様に、エネルギー密度の向上、含水率の低下、疎水性の向上、粉碎性の向上、バイオマス特性の均一化など様々なメリットを得ることができる (Chen et al. 2015) <sup>17</sup>. 半炭化によって製造されたバイオチャーは、原料のバイオマスと石炭の中間の特性を持つため燃料としての性質に優れ、また、吸着剤、触媒担体 (Shen 2015) <sup>18</sup>、肥料、土壌改良剤 (Keskinen et al. 2019) <sup>19</sup>、炭素隔離剤 (Abdel-Fattah et al. 2015) <sup>20</sup> として使用することができる.

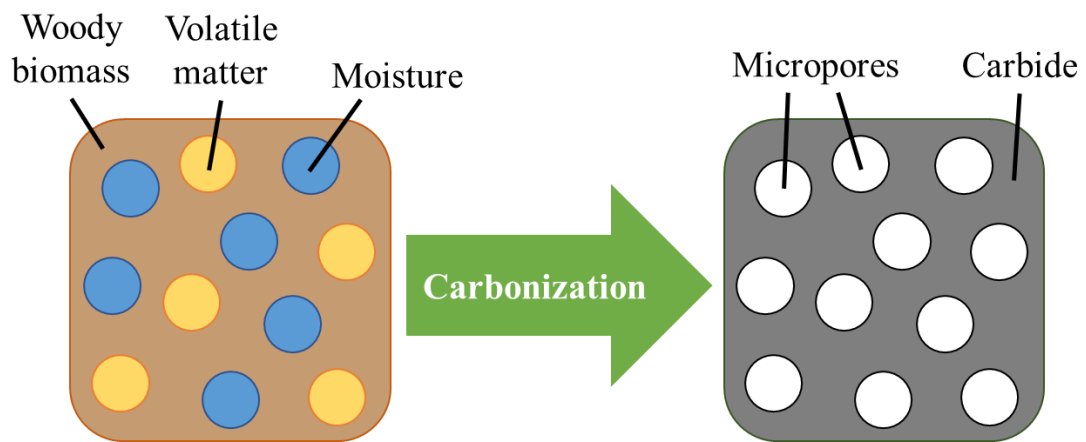


Fig.3 Schematic diagram of carbonization.

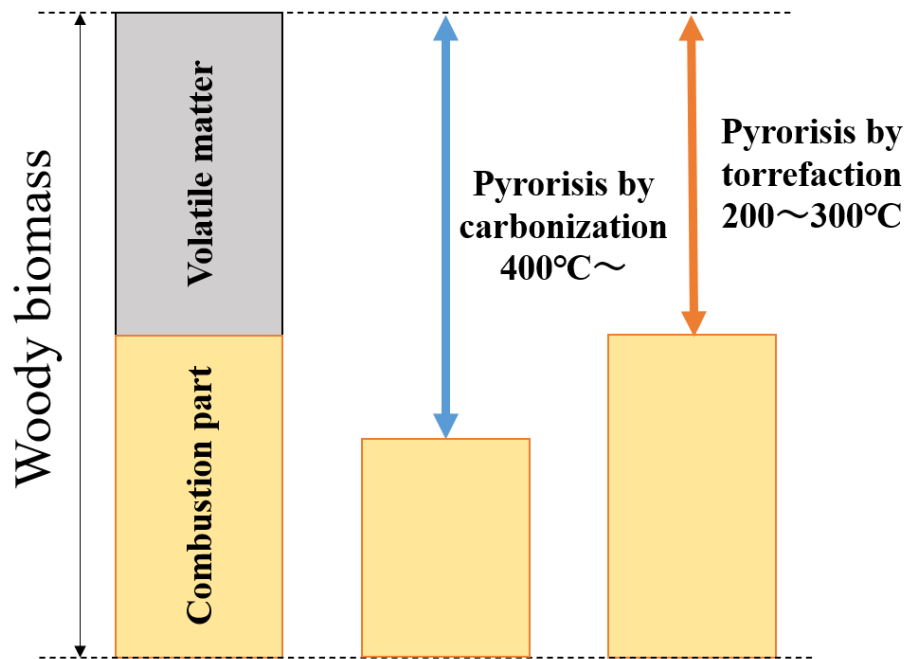


Fig.4 Difference between carbonization and torrefaction.



#### 1.4 国内における木質バイオマスのエネルギー利用

Fig.5 に国内における電力発電方式の割合の推移を示す。日本国内において、2010 年までは電力供給のための発電方式として原子力発電は全体の約 30%を占めていた。しかし、2011 年の東日本大震災以降、国内の原子力発電所のほとんどが稼働を停止し、一部が再開された現在においても、国内の主要な電力発電方式は石炭や石油といった化石燃料および LNG（Liquefied Natural Gas：液化天然ガス）を燃料とした火力発電であり、全体の 90%近くを火力発電で賄っているのが現状である。しかし、火力発電では当然のことながら大量の二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）が排出され、特に石炭のライフサイクル CO<sub>2</sub> 排出量（採掘、精製、運搬、燃焼といった一連の流れの中で排出される二酸化炭素の総排出量）は 900 g-CO<sub>2</sub>/kWh 以上と、他の燃料と比較しても多量の二酸化炭素を排出することが問題である（Fig.6）。石炭は他の化石燃料と比較しても供給の安定性、経済性に優れるため、依然として火力発電の主要な燃料として用いられている。石炭が国内における主要な発電燃料として用いられているにも関わらず、日本は石炭の大部分を輸入に依存している。それに対し、近年着目されているのがバイオマスエネルギーである。世界有数の森林国である日本では特に木質バイオマスに恵まれており、間伐材や製材に伴う木屑、建築廃材等が利用可能な資源として着目されている。関野ら（2011）<sup>23</sup> によれば、残廃材の約 6%が焼却・棄却され、木質の樹皮はその 3/4 を占めるとされている。したがって、これらの未利用木質バイオマスをエネルギーとして再利用できれば、化石燃料の代替燃料として使用することが可能となる。実際に国内での木質バイオマスのエネルギー利用量は増加傾向にあり、平成 29 年度では約 600 万 m<sup>3</sup> もの木質バイオマスがエネルギーとして利用されている（Fig.7）。木質バイオマスを燃料として使用する場合、低嵩密度による低いエネルギー密度、高含水率による発熱量の低下、樹皮等の場合は細長い形状（特にスギ）による搬送トラブルが課題となる。これらの解決策として、木質をペレット状に加工することが手段として挙げられるが、ペレット状に加工するためには相応のコストが必要となる。そこで、1.2 でも述べたように、バイオマスの自己発熱による自然発火を用いて木質バイオマスを炭化することが、様々な課題の解決策として有用であると考えられる。

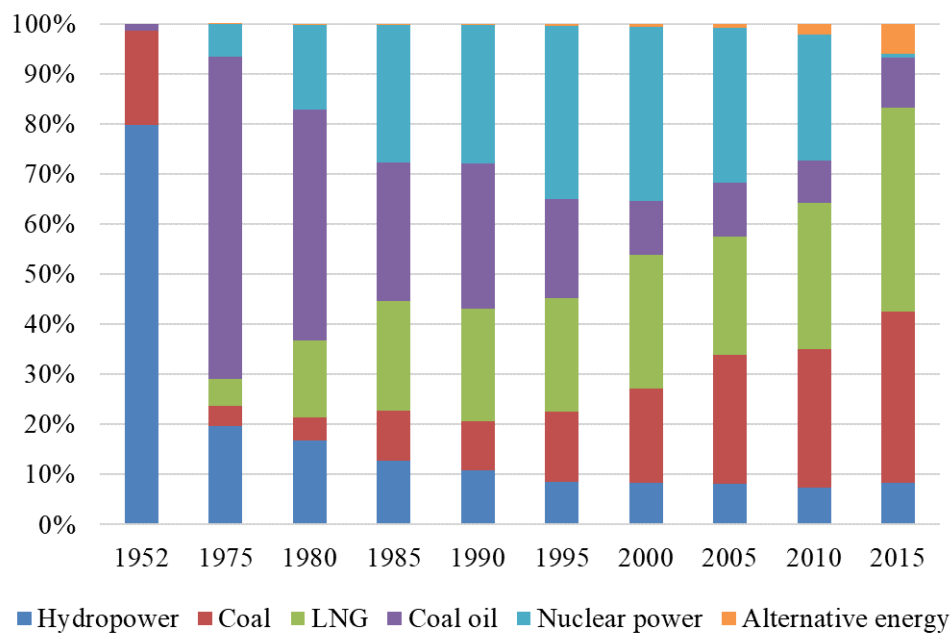


Fig.5 Transition in the ratio of power generation methods in Japan.<sup>21</sup>

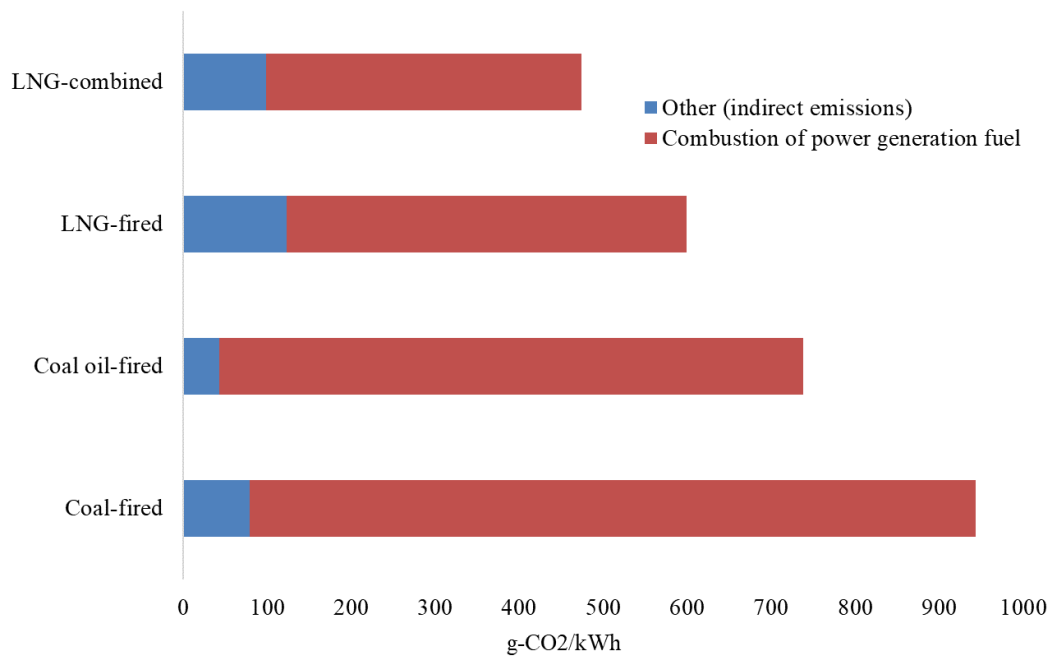


Fig.6 Life cycle carbon dioxide emissions of each power generation methods.<sup>22</sup>



Fig.7 Transitions in the amount of woody biomass used in Japan.<sup>24,25</sup>

## 1.5 研究目的

本研究では試料に杉のおがくずと樹皮チップを使用し、大気圧条件下での木質バイオマスの自己発熱による自然発火を利用したバイオチャーの製造を目的として実験を行った。通常の炭化では炭化を行う試料を外部から着火し、酸素雰囲気下で燃焼させることで水分を蒸発させ、その後、酸素を遮断することで燃焼による熱エネルギーを用いて熱分解を行い、揮発物を除去する。しかし、従来の炭化では外部熱源が必要不可欠であること、また、水分を蒸発させるための燃焼の加減や、酸素を遮断するタイミングの判断が難しいという課題があった。一方、自己発熱を用いた炭化では、微生物活動を促進させる含水率に調整した試料へ空気を吹き込み、試料の一部を自己発熱させ、自己発熱および自然発火の熱エネルギーを利用して残りの試料の炭化を行う。そのため、外部熱源が不要であり、試料と水と空気さえあれば炭化を行うことが可能である。また、発熱の度合いを酸素の供給量によって調節することが可能であるため、通常の炭化と比較して容易に制御することができる。以上から、自己発熱を利用した炭化が実現できれば、より低コストで環境に負担を掛けない、簡易な炭化方法を開発することが可能である。本研究では、最初におがくずを用いて木質バイオマス単体での堆肥化による自己発熱の可能性を検討した。次に、Liら(2006)<sup>10</sup>の研究を参考として、木質の自然発火に必要な温度を調査した。堆肥化後の化学的酸化反応による温度上昇を調べるため、堆肥化温度まで加熱した試料に空気を通気させ、化学的酸

化反応による発熱挙動と最適な通気量を調査した。続いて、微生物活動による堆肥化と化学的酸化反応を連続させ、大気圧化における木質バイオマスの自然発火を検討した。おがくずを用いて自己発熱の条件を調査した後に、おがくずと樹皮チップの両方を利用して発熱挙動を比較し、各試料の自己発熱への適合性を調査した。最後に、樹皮チップを用いてバイオマスに含まれる無機物が自己発熱へ及ぼす影響について調査した。

## 第2章 微生物活動による木質バイオマスの自己発熱

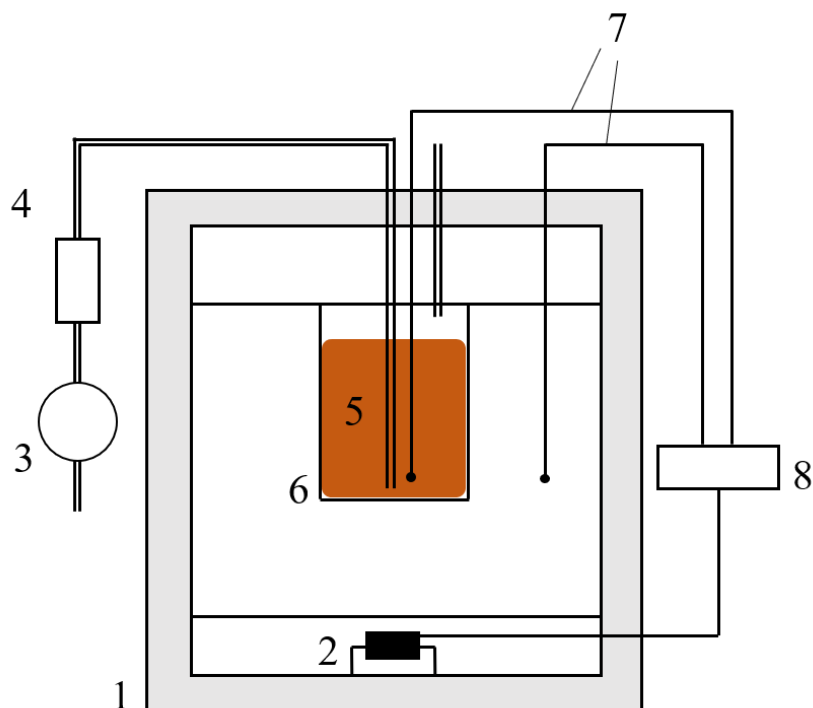
### 2.1 はじめに

第1章, 1.1にも記述したが, バイオマスの自然発火は, 微生物による発酵・堆肥化熱の蓄熱, そして化学的な酸化反応による発熱を経て起きると考えられている. 微生物による発酵・堆肥化はバイオマスの自己発熱の初期反応として考えられており, 古積ら (2016)<sup>26</sup>, 村沢ら (2015)<sup>27</sup> および Hogland ら (2003)<sup>28</sup> の研究においては, 微生物発酵による微小発熱の蓄熱が災害廃棄物の火災のトリガーとなりうるとされている. そのため, 自然発火を防止するという観点では, 微生物の活動に起因する発酵・堆肥化を遅延させることは非常に重要なことである. しかし, 本研究においては自然発火を利用することを目的としている. 自然発火を防止する研究から, 種々の廃棄物, 食品残渣, RDF 等については微生物活動による発熱に関する知見が多いが, 木質系廃棄物に関しては微生物活動による発熱に関する情報が少ない. そこで, 本研究において使用する試料であるおがくずが実際に微生物活動によって自己発熱するかを検討する必要がある. 微生物活動による発酵として身近なものの一つとして堆肥化が挙げられる. 家畜糞の堆肥化は農業において古くから行われており, 家畜糞に藁などを混ぜ, 含水率を調整し, 切り返しによって空気を送り込むことで好気性発酵を促し, 肥料として適した状態にするというものである. この際, 微生物が有機物を分解し, その呼吸熱によって温度が上昇する. 微生物には中温菌と高温菌の2種類が存在し, 中温菌の作用によって50°C程度まで, 高温菌の作用によって70°C程度まで温度が上昇する. 有機物を分解する菌は種類が膨大かつどのような地域にも存在するため, 堆肥化を行う際に厳密に菌の種類を指定する必要はない. 家畜糞を用いた堆肥化, および間伐後の枝やチップ材を鶏糞等と混合して行われる堆肥化は広く知られているが, 本研究で試料として用いる木質バイオマス単体の堆肥化は一般的ではない. そのため, 家畜糞の堆肥化条件を参考として, 木質バイオマス単体の堆肥化実験を行った.

## 2.2 実験概要

### 2.2.1 試料および実験装置

Fig.8 に実験機器の概略図を, Fig.9 に本研究で使⽤したおがくずおよび樹皮チップの写真を示す. Fig.9 の写真左がおがくず (Wood), 右が樹皮チップ (Bark) である. 試料のおがくずと樹皮チップは三重県産の杉のものを⽤いた. 樹皮チップはグラインダー (YKB, アズワン株式会社) を⽤いて粉砕した. 各試料を 105°C で 24 時間乾燥させ, 実験を⾏うまで保存した. なお, 木質バイオマスを⽤いた堆肥化実験, 自然発火温度の調査, 堆肥化温度からの酸化反応熱と最適通気量の調査, および堆肥化と酸化反応を連続させる実験ではおがくずのみを⽤した. それぞれの組成を Table1 に示す. 発熱量の測定には真空式断熱熱量計 (O.S.K150, 小川サンプリング株式会社) を⽤いた. 灰分は試料 10 g を 600°C で 3 時間燃焼させ, これを 3 回繰り返す, その平均値を⽤いた. 発熱量に関しては両者に大きな差は見られなかったが, 灰分は樹皮チップの方が高い値を示した. 既往の研究 (Kingiri et al. 1999) <sup>29</sup> では, 樹皮の灰分は樹種に関係なくおがくずよりも多い傾向にあり, また樹皮の発熱量は 17.8 ~ 20.6 MJ/kg, おがくずの発熱量は 19.6 ~ 20.5 MJ/kg と示されている. 本研究においても発熱量, 灰分ともに同様の結果が得られた. 実験装置には恒温槽 (DX302, ヤマト科学株式会社), ポンプ (MV-6005P, 株式会社 E.M.P), 流量計 (RK1200, コフロク株式会社), サーモレコーダー (TR-75wf, 株式会社 T&D) を⽤いた. 実験中は, 容器内で発生した熱が放熱して温度が低下することを防ぐため, 恒温槽の温度を容器内温度へ-1°C の範囲で追従させた.



(1) thermostat, (2) heater, (3) air compressor, (4) air flow meter, (5) material, (6) reactor, (7) thermocouple, (8) data logger.

Fig.8 Schematic illustration of the experimental system.



(a) Sawdust



(b) Bark

Fig.9 Sawdust and bark.

Table1 Composition of woody biomass.

Sample	Higher heating value (MJ/kg)	Ash content (%)
Sawdust	19.83 ± 0.33	0.35 ± 0.01
Bark	19.05 ± 0.10	2.46 ± 0.18
Washed bark	-	2.09 ± 0.10
Torrefied bark	21.95 ± 0.13	4.23 ± 0.38

### 2.2.2 実験方法

堆肥化の条件は既往の研究を参考に数値を決定した．実験容器に 50 g のおがくずを入れ，含水率が 40%w.b.になるよう水を添加した．木村ら（1989）<sup>30</sup>によれば 40～60%w.b.の含水率範囲において堆肥化の成功率が高い値を示したと報告されているため，含水率の数値はこれを参考に決定した．通気量は，Hong ら（1983）<sup>31</sup>が 0.04～3.0 L/min・kg-VM の範囲で堆肥化を行い，0.87～1.07 L/min・kg-VM の最適通気範囲を報告していたため，これを基に Air 1.0 L/min・kg-VM とした．恒温槽のヒーターで容器内温度を 40℃まで加熱し，40℃に到達した時点から温度の追従を開始した．

### 2.3 結果と考察

Fig.10 に結果を示す．実験開始から緩やかに温度が上昇していき，約 30 時間で容器内温度が 70℃に到達した．その後しばらく一定の温度を保った後，45 時間程度で温度が低下する傾向を示した．発熱挙動から，微生物による堆肥化が成功したと考えられる．



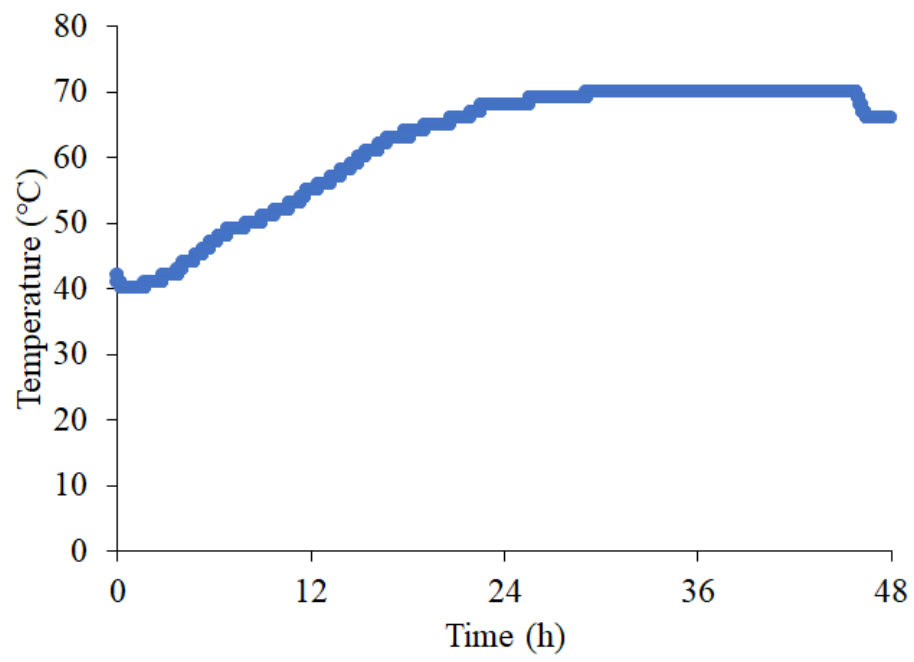


Fig.10 Composting of cedar sawdust.

### 第3章 木質バイオマスの発火温度

#### 3.1 はじめに

第2章において、木質バイオマスが微生物による堆肥化によって自己発熱することが明らかとなった。そこで、本章では堆肥化による蓄熱でどの程度まで温度が上昇すれば木質バイオマスが自然発火するかを探るため、木質バイオマスの自然発火温度を調査することを目的として実験を行った。

#### 3.2 実験方法

堆肥化実験と同様におがくず 50 g を実験容器に入れ、屋外で堆積されたバイオマスが堆肥化で発熱した状況を想定し、その状況を再現するため含水率が 40 %w.b.になるよう水を添加した。Li ら (2006) <sup>11</sup> の研究に基づき、おがくずをそれぞれ 170, 180, および 190°C に加熱し空気を通気させた。発火を目的とした実験のため、堆肥化実験と比較して多量の酸素が必要と考え、通気量は 6.0 L/min・kg-VM とした。実験は各温度でそれぞれ 2 回ずつ行った。

#### 3.3 結果と考察

Fig.11 に各温度での発熱挙動を示す。170°C に加熱した場合では、試料の温度が上昇する様子は見られなかった。180 および 190°C ではどちらもグラフに急激に温度が上昇する部分が見られ、この部分で発火が起こったと考えられる。180°C では実験開始から約 3 時間後に、190°C では実験開始から約 2 時間後にそれぞれ急激な温度の上昇が起きており、温度が高いほど発火時間が短くなる傾向が見られた。本実験の結果より、微生物による堆肥化および化学的酸化反応を経て、木質バイオマスの温度が 180°C 以上まで達したとき、十分量の酸素の供給があれば自然発火が起きるものと考えられる。

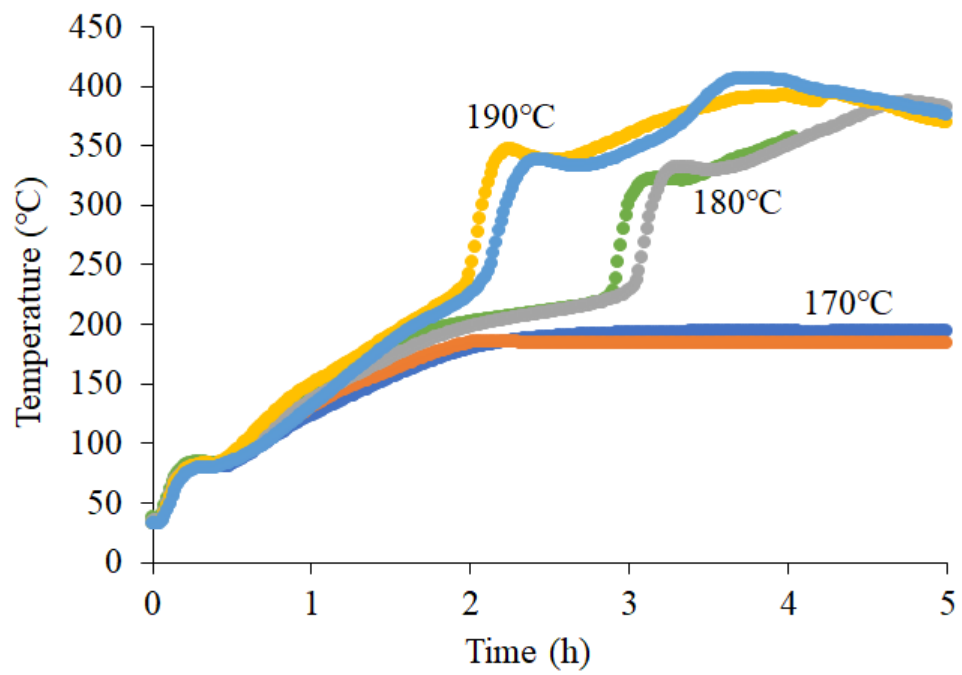


Fig.11 Ignition of cedar sawdust at each temperature.  
Each experiment was performed in duplicate.

## 第4章 堆肥化温度からの化学的酸化反応による発熱

### 4.1 はじめに

自然発火のメカニズムとして、微生物による堆肥化の発熱の後に化学的酸化反応による発熱が起こると考えられている。第2章および第3章で堆肥化による発熱と自然発火に必要な温度が確認できた。本章では木質バイオマスを堆肥化で到達する温度まで加熱し、雰囲気空気を通気することで実際に堆肥化後に化学的酸化反応によって発火温度までの昇温の可能性について検討した。

### 4.2 実験方法

実験容器におがくず 50 g を入れ、堆肥化後の状況を再現するために含水率が 40%w.b.になるよう水を添加した。試料を堆肥化で到達する温度である 70℃まで加熱し雰囲気空気を通気した。通気量は、化学的酸化反応に最適な通気量を調べるため、Air で 0.1, 0.2, 0.6 および 1.0 mL/min・kg-VM とした。

### 4.3 結果と考察

各通気量における発熱挙動を Fig.12 に示す。到達したピーク温度が最も高かったのは 0.2 mL/min・kg-VM であり、110℃まで到達した。全体として、通気量が少ないほど到達するピーク温度が高くなる傾向が見られたが、0.1 mL/min・kg-VM でのみ温度の上昇が見られなかった。これは、あまりにも通気量が低すぎたために、酸化反応が起きるのに十分な酸素が供給されなかったことが原因だと考えられる。一方で、0.2 mL/min・kg-VM より大きい通気量では、到達するピーク温度が低くなる傾向が見られた。これは、0.2 mL/min・kg-VM より大きい通気量では、酸化反応によって発生した熱が強すぎる通気によって奪われてしまったためではないかと考えられる。

本実験では、堆肥化で到達する温度から酸化反応を始めたにも関わらず、木質バイオマスの発火温度である 180℃まで到達させることが出来なかった。この原因として、おがくずそのものの組成、あるいは物理的特性が自己発熱に適していない可能性がある。

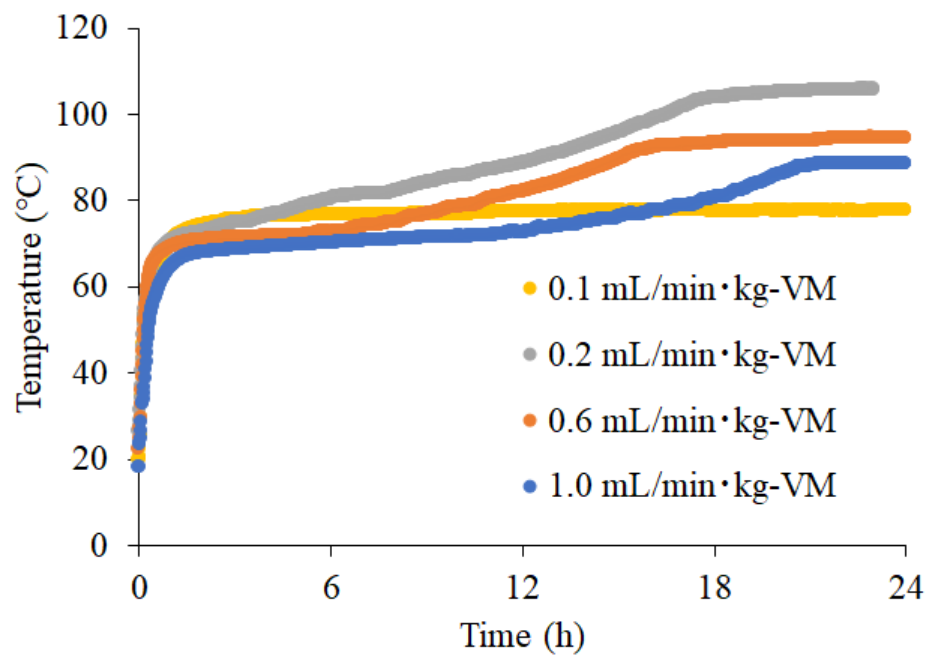


Fig.12 Self-heating of cedar sawdust at each aeration rate.

## 第5章 おがくずと樹皮チップの発熱挙動の差

### 5.1 はじめに

バイオマス発電所「多気バイオプラント」へ見学に訪れた際、おがくずの貯蔵槽では特に変わった点が見られなかったのに対し、樹皮チップの貯蔵槽からは白煙が生じているのを発見した。このことから、樹皮チップはおがくずよりも自己発熱性に優れている可能性が考えられる。本章では試料に樹皮チップを加え、おがくずおよび樹皮チップの自己発熱適正を検証していく。各試料に対して無機分析を行い、おがくずと樹皮チップを同様の条件で自己発熱させ、その発熱挙動を比較した。

### 5.2 実験方法

それぞれの試料の組成の違いを確認するため、おがくずと樹皮チップに ICP 発光分光分析を行った。自己発熱実験ではおがくずと樹皮チップそれぞれ 50 g を容器に入れ、含水率が 40%w.b.になるよう水を添加した。通気量はおがくずを用いた堆肥化実験と同様に Air 0.6 L/min・kg-VM とした。実験開始温度を室温に近づけるため、容器を 25℃まで加熱し、25℃に到達した時点から温度の追従を開始した。

### 5.3 結果と考察

Fig.12 に各試料の発熱挙動を示す。おがくずは 61℃程度まで温度が上昇した後、時間の経過と共に緩やかに温度が低下していった。一方樹皮チップでは 70℃まで温度が上昇した後、温度が低下する傾向を見せたが、その後再び温度の上昇が始まり、およそ 115 時間で 200℃まで到達した。堆肥化による発熱後にわずかに温度が低下した原因としては、試料内に残った水分の蒸発潜熱によって温度が低下したと考えられる。Fig.13 におがくずおよび樹皮チップの ICP 発光分光分析の結果を示す。樹皮チップはおがくずと比較してすべての無機物の含有量が多いが、特にカルシウムの含有量が多かった。樹皮チップが炭化温度まで昇温した原因として、樹皮チップに含まれる灰分の影響が考えられる。Sujanti ら (2009)<sup>1</sup>による石炭に無機化合物を添加する実験では、添加する化合物の種類によっては通常の石炭よりも酸化反応速度が向上し、発火に必要な温度が低下すると報告されている。また、Michal ら (2019)<sup>33</sup>のゴムの木に炭酸カリウムを添加して燃焼させた実験によると、添加する炭酸カリウムの濃度が高いほど、燃焼の際の重量損失のピークが低温側へ移行する、即ちより低温で酸素と反応して燃焼するようになることが報告されている。従って、本実験においても樹皮チップの灰分に含まれる無機物が自己発熱に対して影響を与えていた可能性が考えられる。Fig.14 に実験後の樹皮チップを示す。全体が炭化しており、指で触れ

ると用意に粉砕することが出来た．発熱量を Table1 に示す．通常の樹皮チップの  $19.05 \pm 0.10$  MJ/kg に対し，炭化後の発熱量は  $21.95 \pm 0.13$  MJ/kg と明らかな向上が確認できた．本実験の結果から，おがくずと比較して樹皮チップが自己発熱性に優れている可能性が示唆された．しかし，おがくずと樹皮チップでは試料の物理的特性の違いといった含有無機物以外の要因が影響している可能性も考えられる．そこで，自己発熱性に優れる樹皮チップ中の無機物を除去し，通常の試料との熱分解挙動を比較することで，バイオマスに含まれる無機物の影響を確認できると考えた．次章では，バイオマス中の無機物が自己発熱へ与える影響について触れていく．

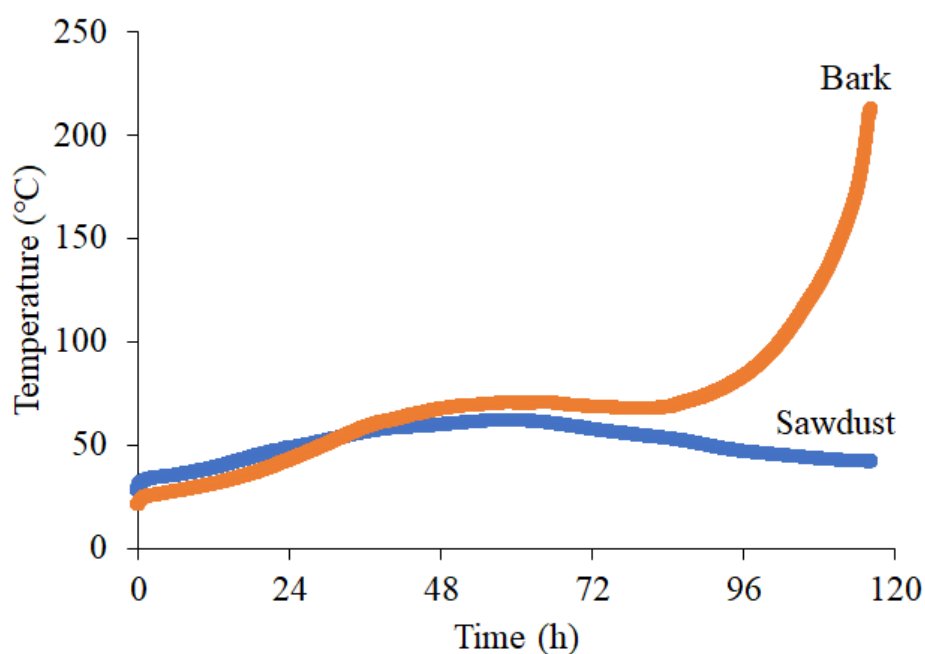


Fig.12 Self-heating of sawdust and bark.

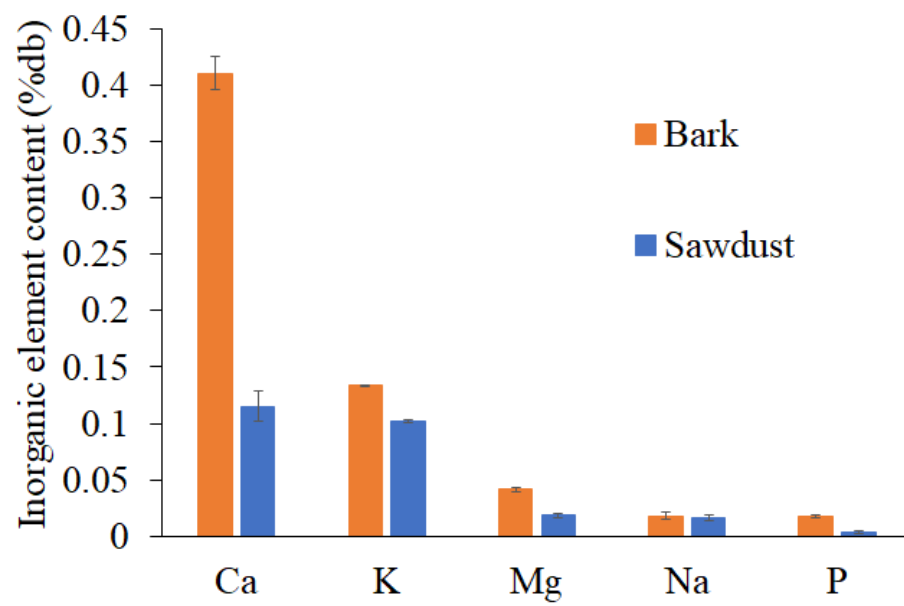


Fig.13 Inorganic substance content in sawdust and bark.



Fig.14 Torrefied bark chips.



## 第 6 章 バイオマスに含まれる無機物の自己発熱への影響

### 6.1 はじめに

樹皮チップが反応性に優れる要因として、第 5 章において灰分に含まれる無機物が影響を及ぼしている可能性が示唆された。よって、本章では試料の無機物に着目し、それらを除去した試料と通常の試料との発熱挙動を比較することで、バイオマスに含まれる無機物が自己発熱へ影響を及ぼしていることを確認するため実験を行った。

### 6.2 水洗浄による樹皮チップの無機物除去

バイオマスから無機物を除去する手段として、水による洗浄が挙げられる。既往の研究 (Cen et al. 2016)<sup>34</sup>によれば、水でバイオマスを洗浄することによって、バイオマスの物性を変化させることなく、バイオマス中の無機物を除去することが可能だと報告されている。本実験では高い灰分量と優れた自己発熱性を示した樹皮チップに着目し、樹皮チップに含まれる無機物を除去しようと試みた。

#### 6.2.1 実験方法

Cen ら (2016)<sup>34</sup>の方法を参考として水による洗浄を行った。樹皮チップを 10 g/L の脱イオン水へ入れ、マグネットスターラーを用いて水温を 60℃に保持したまま 6 時間攪拌した。洗浄した後、試料を 105℃で 24 時間乾燥させ、これを洗浄試料 (Washed bark) とした。洗浄した試料に含まれる無機物と通常の試料に含まれる無機物を比較するため、ICP 発光分光分析を行った。

#### 6.2.2 結果と考察

Table1 に洗浄した樹皮チップの灰分を示す。灰分の測定は通常の試料と同様に、洗浄した試料 10 g を 600℃で 3 時間燃焼させ、その平均値を灰分とした。洗浄した樹皮チップの灰分は、通常の樹皮チップと比較して約 0.4%程度減少した。このことから、水による洗浄で灰分を除去できたと考えられる。Fig.15 に ICP 発光分光分析の結果を示す。カルシウム、マグネシウムの若干の減少が見られるが、最も大きく減少したのはカリウムであり、約 75%のカリウムが除去された。これは Cen ら (2016)<sup>34</sup>と同様の傾向であり、本実験においても水洗浄による無機物の除去が成功したと考えられる。水による洗浄でカリウムが大きく除去される理由として、既往の研究 (Baxter et al. 1998)<sup>35</sup>では、バイオマス中のカリウムの 80~90%が水溶性化合物、またはイオンの状態で存在しているためだと報告されている。そのため、水による洗浄でカリウムが大幅に減少したと考えられる。

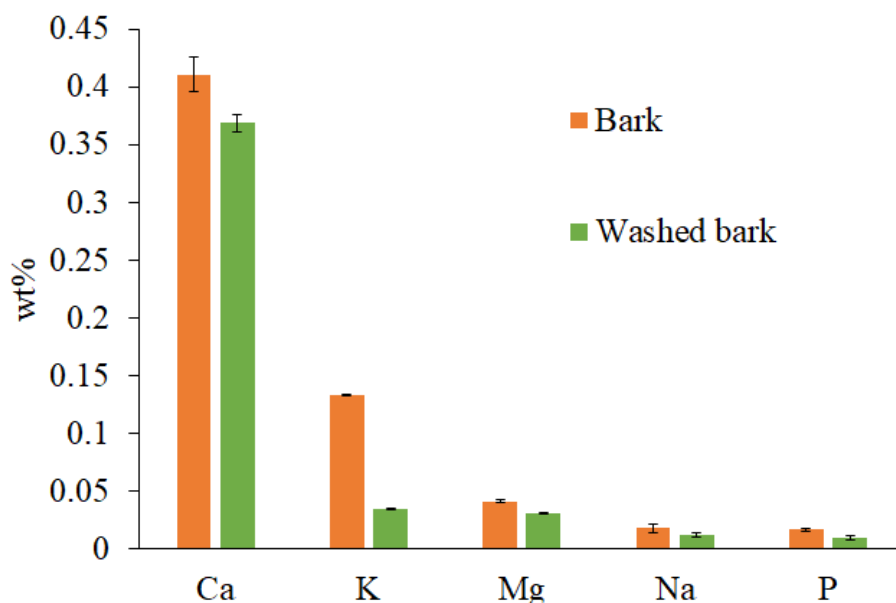


Fig.15 Inorganic substance content in raw and washed bark chips.

### 6.3 洗浄した試料と通常の試料を用いた自己発熱

6.2において、水による洗浄で実際に無機物が除去されていることが確認できた。そこで、洗浄によって無機物を除去した試料と、通常の試料を同じ条件で自己発熱させ、その発熱挙動を比較した。

#### 6.3.1 実験方法

洗浄した試料と通常の試料をそれぞれ 50 g 容器に入れ、含水率が 40%w.b.になるよう水を添加した。通気量は Air 0.6 L/min・kg-VM とした。恒温槽のヒーターで容器を加熱し、容器内の温度が 25℃になった時点で温度の追従を開始した。

#### 6.3.2 結果と考察

Fig.16 に洗浄した試料と通常の試料の発熱挙動を示す。通常の試料では、70℃まで温度が上昇した後、一度温度が低下する傾向を見せた後、再度昇温し、最終的に 200℃以上まで温度が上昇した。一方、洗浄した試料では 60℃まで温度が上昇したが、その後は昇温せず、緩やかに温度が低下する傾向を見せた。無機物が除去された試料の自己発熱が抑制されたことから、バイオマス中の無機物が自己発熱に対して影響を与えていた可能性が示唆された。

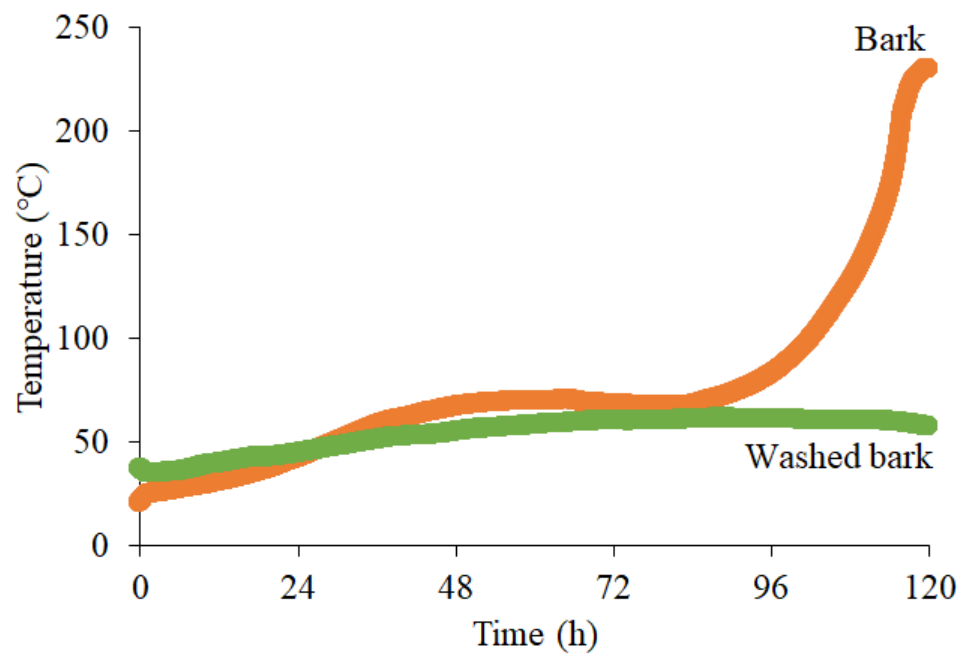


Fig.16 Self-heating of bark and washed bark.

## 第7章 含水率が樹皮チップの自己発熱へ及ぼす影響

### 7.1 はじめに

第6章までの実験で、樹皮チップが反応性に優れ、自己発熱によって炭化させることが可能であること、水による洗浄を行うことでバイオマス中の無機物を除去でき、洗浄した試料と通常の試料の発熱挙動を比較した結果、バイオマス中の無機物が自己発熱へ影響を及ぼすことが確認出来た。しかし、これまでの自己発熱実験では、微生物活動による発熱の後に試料内に残った水分の蒸発潜熱によると思われる温度の低下が見られた。このために、堆肥化を行う自己発熱実験では必要以上に時間がかかっている可能性が考えられる。そこで、本実験では堆肥化を経ずに酸化反応のみで自己発熱させることが可能かを検討するため異なる含水率の樹皮チップを自己発熱させ、含水率が自己発熱へ与える影響を調査した。

### 7.2 実験方法

樹皮チップの含水率を 10%w.b.および 40%w.b.になるよう調整し、それぞれの試料を 50 g ずつ容器に入れた。通気量は Air 0.6 L/min・kg-VM とした。恒温槽のヒーターで容器を加熱し、容器内の温度が 25℃になった時点から温度の追従を開始した。10%w.b.の条件では 5 回、40%w.b.の条件では 3 回、それぞれ実験を行った。

### 7.3 結果と考察

Fig.17 に 10%w.b.および 40%w.b.の樹皮チップの発熱挙動を示す。10%w.b.の樹皮チップでは、72 時間程度で 200℃を超える場合もあれば、96 時間経過しても温度が上昇しない場合もあった。この含水率では微生物活動による堆肥化が起きている可能性は低く、化学的酸化反応による発熱が大部分を占めていると考えられる。40%w.b.では、3 回の実験が全て同様の傾向を示した。48 時間前後まで温度が上昇し、その後停滞、あるいは若干温度が上下した後、96 時間前後から急激な温度の上昇が始まり、最終的に 100~120 時間で 200℃以上に到達した。これらの結果から、低温での化学的酸化反応による発熱量はごく微量であり、酸化反応のみによる自己発熱は不可能ではないが不安定であることが明らかとなった。従って、人為的に安定してバイオマスを自己発熱させる場合、微生物活動による堆肥化の蓄熱を行うことが必要であることが示唆された。

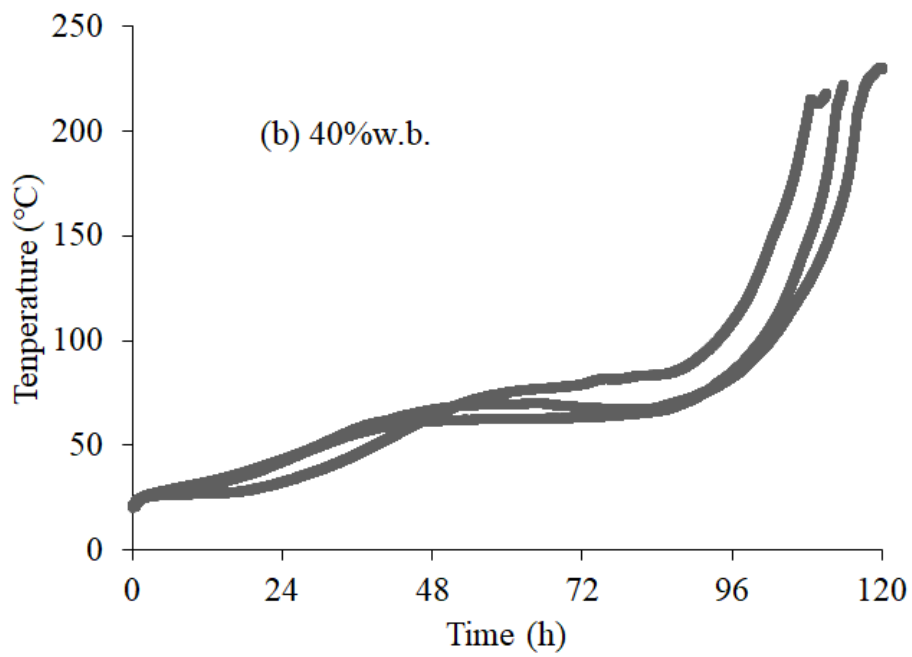
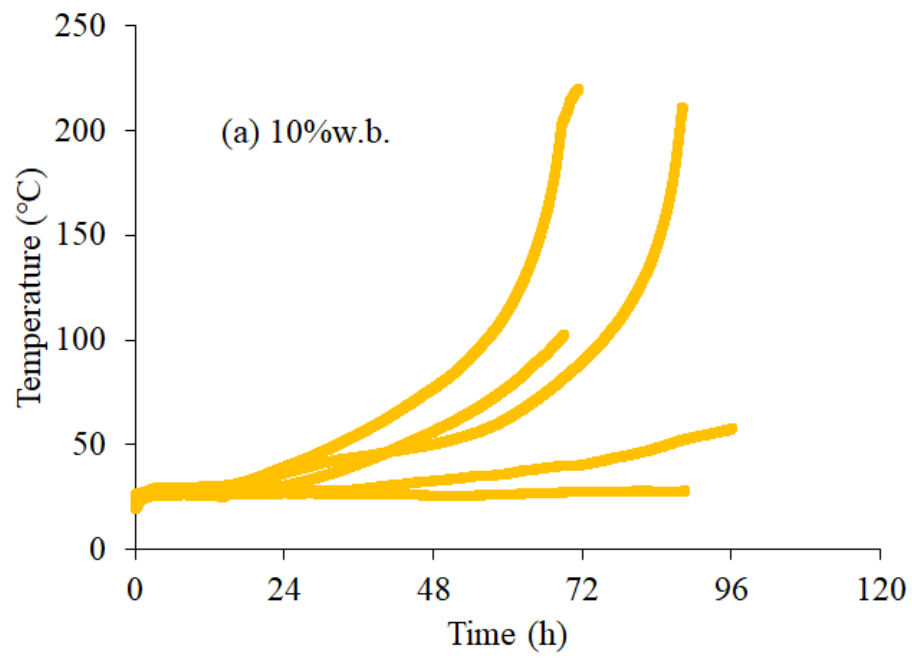


Fig.17 Self-heating with difference moisture contents. (a) 10%w.b. (b) 40%w.b.

## 第8章 結言

本論では大気圧条件下における木質バイオマスの自己発熱による自然発火を用いたバイオチャー製造を目的とし、試料に杉のおがくずと樹皮を用いて木質バイオマスに含まれる無機物が自己発熱へ与える影響について調査した。その結果として、灰分量が多く無機物を豊富に含む樹皮が自己発熱性に優れ、条件によって自己発熱による炭化が十分に可能であることが明らかとなった。また、実験後に炭化した試料の熱量を測定したところ、通常の試料と比較して発熱量の向上が確認出来た。樹皮チップが反応性に優れる要因として、バイオマス中に含まれる無機物が影響を与えている可能性が考えられた。そこで、水による洗浄を行い、無機物を除去したところ、バイオマス中の無機物、特にカリウムが大幅に除去され、それによって自己発熱が抑制されたため、バイオマス中の無機物が自己発熱へ影響を与えている可能性が示唆された。

本研究では木質バイオマス中の無機物に焦点を当てたため、バイオマス中の脂質の影響については調査出来ていない。今後は樹皮チップに含まれる脂質の分析を行うと共に、脂質を除去した場合の発熱挙動から脂質が自己発熱へ与える影響について調査を行い、より詳細な自己発熱条件についての探求を目指す。

## 謝辞

本研究の遂行と論文の執筆にあたり、終始丁寧かつ熱心なご指導をいただいた滝沢憲治助教、福島崇志准教授に厚く御礼申し上げます。

本修士論文をご精読いただき、貴重なご意見を頂きました三重大学大学院生物資源学研究科 共生環境学専攻 エネルギー利用工学教育研究分野 王秀崙教授、鬼頭孝治教授に深く感謝申し上げます。

また、応用環境情報学研究室の先輩、同輩、後輩方、協力、支援していただいた皆様へ心より感謝申し上げます。

## 引用文献

- 1 Wang H, Dlugogorski BZ, Kennedy EM (2003a) Coal oxidation at low temperatures: oxygen consumption, oxidation products, reaction mechanism and kinetic modelling. *Prog Energ Combust* 29: 487 - 513
- 2 Fu Z, Li X, Koseki H (2005) Heat generation of refuse derived fuel with water. *J Loss Prev Process Ind* 18: 27 - 33
- 3 Garcia Torrent J, Fernandez Anez N, Medic Pejic L, Montenegro Mateos L (2015) Assessment of self-ignition risks of solid biofuels by thermal analysis. *Fuel* 143: 484 – 491
- 4 County Emergency Services: Spontaneous Combustion Cause of Weekend Mulch Fire <https://patch.com/georgia/barrow/spontaneous-combustion-cause-of-recent-mulch-fire>
- 5 東京電力ホールディングス (2010) 柏崎刈羽原子力発電所の透明性を確保する地域の会 第 87 会「地域の会」でのご説明内容 [https://www.tepco.co.jp/niigata\\_hq/data/council/pdf/220901.pdf](https://www.tepco.co.jp/niigata_hq/data/council/pdf/220901.pdf)
- 6 García-Torrent J, Ramírez-Gómez Á, Querol-Aragón E, Grima-Olmedo C, Medic-Pejic L (2012) Determination of the risk of self-ignition of coals and biomass materials. *J Hazard Mater*: 213-214, 230 - 235
- 7 Wang H, Dlugogorski BZ, Kennedy EM (2003b) Pathways for Production of CO<sub>2</sub> and CO in Low-Temperature Oxidation of Coal. *Energ Fuel* 17: 150 - 158
- 8 Itoh T, Iwabuchi K, Ota K (2018) A new approach to stabilize waste biomass for valorization using an oxidative process at 90 °C. *PLOS ONE* 13: e0196249
- 9 鈴木 健 (2004) RDF 火災について. *安全工学* Vol43. No.4 254 - 261
- 10 Li X, Koseki H, Momota M (2006) Evaluation of danger from fermentation-induced spontaneous ignition of wood chips. *J Hazard Mater A* 135: 15 - 20
- 11 Bowes PC (1984) Self-heating: Evaluating and controlling the hazards
- 12 J.M. Ashman, J.M. Jones, A. Williams (2018) Some characteristics of the self-heating of the large scale storage of biomass. *Fuel Process Technol* 174: 1 – 8
- 13 Francesco Restuccia, Ondřej Mašek, Rory M. Hadden, Guillermo Rein (2019) Quantifying self-heating ignition of biochar as a function of feedstock and the pyrolysis reactor temperature. *Fuel* 236: 201 - 213
- 14 Itoh T, Iwabuchi K, Maemoku N, Sasaki I, Taniguro K (2019) A new torrefaction system employing spontaneous self-heating of livestock manure under elevated pressure. *Waste Manage*: 85, 66 - 72
- 15 van der Stelt MJC, Gerhauser H., Kiel JHA, Ptasinski K. (2011) Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. *Biomass Bioenerg* 35: 3748



- 16 Jose Goldenberg, Javier Martinez-Gomez, Ambuj Sagar, Kirk R Smith (2018) Household air pollution, health, and climate change: cleaning the air. ENVIRON RES LETT13, 2018 030201
- 17 Chen W, Peng J, Bi XT (2015) A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. Renew Sust Energ Rev 44: 847 - 866
- 18 Shen Y (2015) Chars as carbonaceous adsorbents/catalysts for tar elimination during biomass pyrolysis or gasification. Renew Sust Energ Rev 43: 281-295
- 19 Keskinen R, Hyväluoma J, Sohlo L, Help H, Rasa K (2019) Fertilizer and soil conditioner value of broiler manure biochars. Biochar 1: 259 - 270
- 20 Abdel-Fattah TM, Mahmoud ME, Ahmed SB, Huff MD, Lee JW, Kumar S (2015) Biochar from woody biomass for removing metal contaminants and carbon sequestration. J Ind Eng Chem 22: 103 - 109
- 21 経済産業省 資源エネルギー庁 エネルギー白書 2018 第 2 部エネルギー動向/第 1 章国内エネルギー動向/第 4 節二次エネルギーの動向【第 214-1-6】発電電力量の推移 <http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2018html/2-1-4.html>
- 22 (一財)電力中央研究所(2016)日本における発電技術のライフサイクル CO2 排出量総合評価 <https://criepi.denken.or.jp/jp/kenkikaku/report/leaflet/Y06.pdf>
- 23 関野登, 小藤田久義, 阿部一成, 東野正 (2011) 元素組成と化学成分から見た針葉樹樹皮チップ発熱量の特徴およびボイラー燃料としての発熱量変動範囲 木材学会誌 Vol.57, No.2: 101 - 109
- 24 農林水産省 林野庁 特用林産物生産統計調査 [https://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/tokuyo\\_rinsan/](https://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/tokuyo_rinsan/)
- 25 農林水産省 林野庁 木質バイオマスエネルギー利用動向調査 [https://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/mokusitu\\_biomass/index.html](https://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/mokusitu_biomass/index.html)
- 26 Hiroshi Koseki, Naoharu Murasawa (2016) Spontaneous Combustion and Safety Measures for Disaster Wastes. Netsu Sokutei 43 (1): 25 - 31
- 27 村沢直治, 古積博, 坂本尚史, 岩田雄策, 佐伯孝夫 (2015) 災害廃棄物の安全対策—発酵によって引き起こされる自然発火の危険性—. 安全工学 54 巻 5 号 : 378 - 386
- 28 William Hogland, Marcia Marques (2003) Physical, biological and chemical processes during storage and spontaneous combustion of waste fuel. Resour Conserv Recy 40: 53 - 69
- 29 Kingiri S, Sims R (1999) Fuel characteristics of short rotation forest biomass. Biomass Bioenerg 17: 127 - 140

- 30 木村俊範, 清水浩 (1989) 家畜ふんの堆肥化における温度上昇の難易に及ぼす通気量, 含水率の影響. 農業機械学会誌 51 巻 4 号 : 77 - 81
- 31 Hong J, Matsuda J, Ikeuchi Y (1983) High rapid composting of dairy cattle manure with crop and forest residues. Trans. ASAE. 26, 533 - 0541
- 32 Wiwik Sujanti, Dong-ke Zhang (1999) A laboratory study of spontaneous combustion of coal: the influence of inorganic matter and reactor size. Fuel 78: 549 - 556
- 33 Michal Safer, Bo-Jhin, Lin, Wei-Hsin Chen, David Langauer, Jo-Shu Chang, H. Raclavska, Anélie Pétrissans, Patrick Rousset, Mathieu Pétrissans (2019) Catalytic effects of potassium on biomass pyrolysis, combustion and torrefaction. Appl Energ 235: 346 - 355
- 34 Cen K, Chen D, Wang J, Cai Y, Wang L (2016) Effects of Water Washing and Torrefaction Pretreatments on Corn Stalk Pyrolysis: Combined Study Using TG-FTIR and a Fixed Bed Reactor. Energ Fuel 30 : 10627-10634
- 35 Larry L. Baxter, Thomas R. Miles, Thomas R. Miles Jr, Bryan M. Jenkins, Thomas Milne, David Dayton, Richard W. Bryers, Larry L. Oden (1998) The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences. Fuel Process Technol 54: 47-78