

【ノート】 木質バイオマスの炭化およびタールの改質における 水蒸気導入の効果

小藤田久義 * ****, 中村早希 *, 小出章二 *, 栗本康司 **, 木村壮次郎 ***

概要: 木質バイオマスを原料として炭化物を製造し, 同時に発生するタールを二次的に熱分解/改質してメタンや水素などの可燃性ガスを得る二段階の熱処理システムは, 間伐材等の林産廃棄物の有効な利用法としての可能性を有している。本研究では, 二段階熱処理システムを用いてカラマツ材チップの炭化およびタールの改質を行うとともに, 水蒸気の導入による物質収支ならびに炭化物表面特性の変化について調べた。水蒸気の導入による効果としては, 炭化物収率への影響は少なかったが, ガス発生量の増加および留出液(タール)発生量の減少が認められた。炭化物の表面特性に関しては, 水蒸気の導入による比表面積の増大が観察されたが, 液相吸着性能および水分吸着性能に影響を与えるほどの変化は認められなかった。

キーワード: バイオマス, 炭化, ガス化, 水蒸気, 比表面積

Effect of Steam Treatment for Carbonization and Gasification of Woody Biomass

Hisayoshi Kofujita* ****, Saki Nakamura*, Shoji Koide*, Yasuji Kurimoto**, Sojiro Kimura***

Abstract: The woody biomass is carbonized to give charcoal, gas and tar. The tar is able to be reformed into burnable gases, such as CH₄ and H₂ by following pyrolysis. This thermochemical reaction system is expected for an approach to effective utilization of forest products such as thinning cuts by using matrices prepared from wood. This system applied for carbonization of larch wood particles and gasification of the tar in a stream of steam or nitrogen, and then the effect of steam on material balance and the characteristics of the charcoal were investigated. By introduction of steam, the generation of the gas was increased and the distillate (tar) was decreased, whereas the yield of charcoal was almost same. On the surface characteristics of the charcoal, an increase in the specific surface area by the steam treatment was observed, but there was little effect on the adsorption rate of iodine in liquid phase and the moisture adsorption ability.

Key Words: biomass, carbonization, gasification, steam, specific surface area.

1. 緒言

木質バイオマスからのエネルギー生産は, 再生可能な炭素循環サイクルの一部であり, 炭酸ガス収支ゼロとみなされることから, 化石資源からのそれとは異なりカーボンニュートラルエネルギーと表現される。しかし, 化石資源と時間軸のスケールが異なるだけで二酸化炭素を大気中に再放出することによって変わりはなく, 森林の炭酸固定能を真の意味で生かす

には, 可能な限り炭素が固定された状態で保持・利用することが望ましい。そのような観点から, 木質バイオマスの炭化物としての利用は理にかなったものといえる。

木質系炭化物, いわゆる木炭には, 水質浄化, 土壌改良, 塩基性物質吸着, 調湿等のさまざまな機能が報告されており¹⁻³⁾, 工場残材や間伐材の利用法としても期待されている。木質バイオマスから

* 岩手大学農学部 Faculty of Agriculture, Iwate University

** 秋田県立大学木材高度加工研究所 Institute of Wood Technology, Akita Prefectural University

*** 第一高周波工業株式会社技術開発部技術開発室 Dai-ichi High Frequency, Co., Ltd.

**** 連絡先: 〒 020-8550 岩手県盛岡市上田 3 丁目 18-8 e-mail: kofujita@iwate-u.ac.jp

Corresponding author: Ueda 3-18-8, Morioka, Iwate 020-8550, Japan

の炭化物の製造は、400～900℃の温度範囲で原材料を一定時間加熱することにより行われている。これら従来の方法で得られる炭化物の収量は20～30%程度であり、一般的な炭化温度である600℃程度の処理では、副生成物としてガス成分が約20%、留出液が約50%生成する。このうちガス成分はメタンなどの炭化水素、炭酸ガスおよび水素からなり、助燃剤として利用される。最も大量な産物である留出液は有機酸および未分解の高沸点揮発成分（タール分）からなり、一部が木酢液に転換されているが、有効に利用されているとはいえない。このような木質バイオマスの炭化にともなって発生するタールは、二次的な高温処理により水素やメタンなどの可燃性ガスに改質することで、有効活用が可能となる。

さて、バイオマスの熱処理により炭化物や可燃性ガスを製造する際には、水蒸気を導入すると一定の効果を得られることが知られている。具体的には、炭化物細孔の発達と比表面積の増大による吸着性能の改善（賦活）をもたらす⁴⁾、ガス化においてはタールの分解を促進させる⁵⁾。本研究では、炭化物の製造工程（600℃）とタール分の改質工程（800℃）からなる二段階の熱変換システムにおいて、水蒸気雰囲気下で得られる炭化物および改質ガスについて調べた。水蒸気導入の効果を検討するにあたっては、水蒸気または窒素を本装置システムに通気してそれぞれの条件で炭化反応を行い、得られる炭化物、ガスおよび留出液の物質収支を比較した。さらにそれぞれの条件下で炭化物の吸着性能および比表面積が

どのように変化するかについても検討した。以上の実験により得られたデータを比較し、木質バイオマスの炭化およびタールの改質における水蒸気導入の有効性を評価した。

2. 実験

2.1 反応システム

本研究で使用した炭化反応装置はベンチスケールでバイオマス原料の炭化（～600℃）および留出液のガス化（～800℃）の二段階処理を行うことが可能であり、第一高周波工業株式会社において設計・製作された。本装置は高周波電源およびステンレス製の蒸気加熱部、炭化炉、ガス改質部に区分され、ガス改質部はさらに冷却器に連結されている（図1）。蒸気加熱部、炭化炉、ガス改質部には通電体として銅管が巻かれており、高周波誘導加熱によりステンレス構造体を発熱させると同時にオーバーヒート防止のための冷却水を銅管内部に通水できるようになっている。装置の温度条件の管理に関しては、蒸気加熱部、炭化炉、ガス改質部の各表面温度、および炭化炉・ガス改質部内の温度を熱電対型センサーでそれぞれ測定し、温度の推移を記録するとともに設定温度を維持できるようフィードバック制御を行った。

2.2 炭化およびガス化

カラマツ材を約5mm四方に破碎した木材チップ（含水率17.2%）を試料とした。熱処理による炭化およびガス化は、水蒸気または窒素気流下で行った。水蒸気の導入量は60g/hr、窒素の導入量は70L/hrとした。ステンレスのカゴに入れた試料

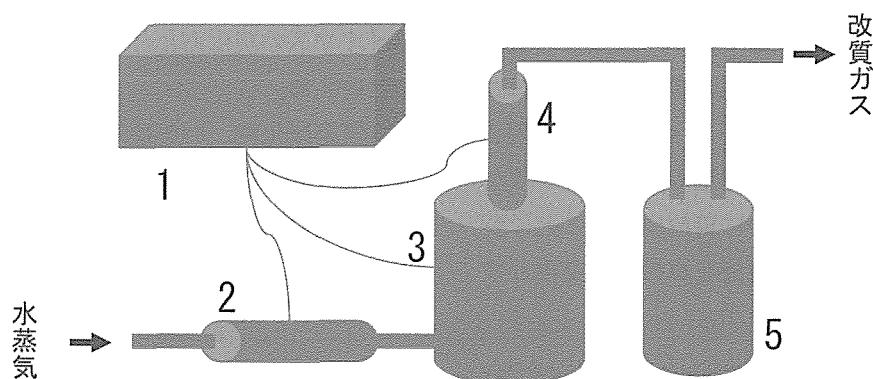


図1 過熱水蒸気によるバイオマス炭化ガス化反応装置の概要
1：高周波電源，2：蒸気加熱部，3：炭化炉，4：ガス改質部，5：冷却部

200 g (乾燥重量 165.6 g 相当) を炭化炉の中に設置し、炭化炉の蓋を金属板で挟みボルトで固定した。あらかじめ蒸気加熱部の温度を 600℃、ガス改質部の温度を 800℃ (または 600℃) になるよう設定し、各設定温度に到達したことを確認したのち、炭化炉に水蒸気または窒素を導入するとともに炭化炉内部温度が 600℃ になるよう加熱し、反応を開始した。ガス改質部から排出されたガスは、冷却管に通じて水分を除去した後、ガスメーター (シナガワ WS Da-1a) を用いて発生量を測定し、アルミバッグ (ジーエルサイエンス) にて回収した。炭化物は発火の危険がなくなるまで一昼夜炉内に放置・冷却した後、装置から取り出した。

2.3 発生ガスの組成分析

発生ガスはガスクロマトグラフィー (島津 GC7A) により TCD 検出器を用いて分析した。二酸化炭素、一酸化炭素およびメタンを定量する際にはキャリアガスにヘリウムを、水素を定量する際にはキャリアガスに窒素を、それぞれ用いた。分析カラムにはジーエルサイエンス製 Active Carbon 60/80 SUS 2 m x 3 mm (i.d.) を使用した。分析にあたっては、アルミバッグに回収された発生ガスをガスタイトシリンジにて各 0.5 mL 注入した。検出された各種ガス成分は、予め標準ガスを用いて作成した検量線に基づいて各濃度を算出した。

2.4 炭化物の物性試験

水蒸気または窒素雰囲気下で得られた炭化物につ

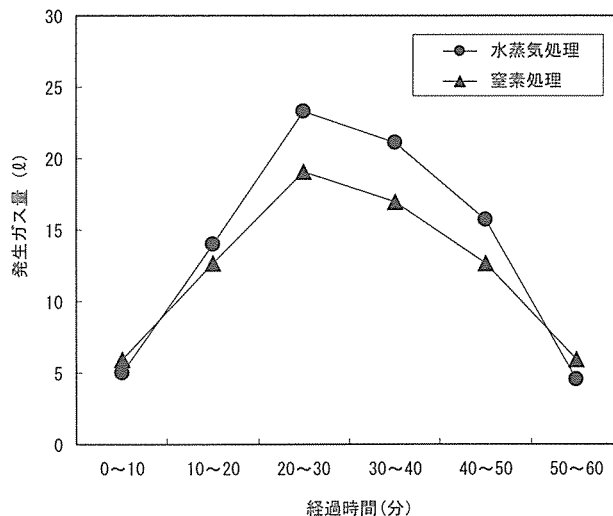


図2 単位時間当たりの発生ガス量の変化

いて、以下の物性試験を行った。①ヨウ素吸着性能：JIS K 1474 活性炭試験方法 5.1.1.1 に準じて行った。吸着平衡までに要する時間は 20 時間とした。②水分吸着性能：試料 (150 mesh パス) 約 2 g を絶乾状態にした後、温度 25℃、湿度 85% に調節した恒温恒湿室内に移した。平衡含水率に達するまで放置してから重量を計測し、増分を吸着水分量として算出した。水分吸着性能は単位絶乾重量あたりの吸着水分量として評価した。③比表面積：試料 (30 ~ 60 mesh) 0.15 g ~ 0.20 g を真空下 200℃ で 4 時間以上脱気したのち、比表面積/細孔分布測定装置 NOVA1200 (Quantachrome Co. USA) を用いて、液体窒素温度 (77 K) での窒素吸着等温線を測定した。得られた吸着等温線から BET プロットを作

表 1 木質バイオマス (カラマツチップ) 炭化反応前後の物質収支および発生ガスの組成*

	水蒸気処理			窒素処理		
	1 st Run	2 nd Run	平均	1 st Run	2 nd Run	平均
絶乾試料 g (%)	165.6 (100)	165.6 (100)	165.6 (100)	165.6 (100)	165.6 (100)	165.6 (100)
発生ガス g (%)	78.2 (47)	80.8 (49)	79.5 (48)	74.5 (45)	72.4 (44)	73.5 (44)
ガス組成 vol. %						
H ₂	31.7	30.5	31.1	27.6	28.9	27.9
CH ₄	15.6	17.3	16.4	17.1	16.7	16.9
CO	37.9	39.1	38.5	42.5	42.6	42.5
CO ₂	20.9	23.6	22.3	22.1	21.3	21.8
炭化物 g (%)	57.0 (34)	57.2 (35)	57.1 (34)	58.2 (35)	58.8 (36)	58.5 (35)
留出液 g (%)	14.9 (9)	16.3 (10)	15.6 (9)	19.7 (12)	20.0 (12)	19.8 (12)
生成物合計 g (%)	150.1 (91)	154.3 (93)	152.2 (92)	152.4 (92)	151.2 (91)	151.8 (92)

* 表中のデータは 1 時間炭化処理後の結果を示している。

表2 水蒸気または窒素雰囲気下で得られた炭化物の吸着特性および比表面積

	水蒸気処理			窒素処理		
	1 hour	2 hour	3 hour	1 hour	2 hour	3 hour
炭化物収率 (%)	34.5	34.0	33.4	35.3	33.6	33.4
ヨウ素吸着性能 (mg/g)	249.0	336.0	346.5	206.5	318.5	332.0
水分吸着性能 (mg/g)	91.1	87.9	91.3	83.5	85.0	86.2
比表面積 (m ² /g)	-	51.9	124.8	-	42.5	73.2

成し、比表面積を求めた。

3. 結果および考察

3.1 物質収支および発生ガスの組成

水蒸気または窒素雰囲気下での各処理条件における単位時間当たりの発生ガス量の変化を経時的に追跡した結果を図2に示す。水蒸気および窒素処理いずれもガス発生量のピークは加熱開始30分後付近であり、ガス発生量は同じように推移していることから、炭化反応の速度は水蒸気を導入してもさほど変わらないと考えられる。総発生ガス量は水蒸気処理では81 L、窒素処理では73 Lと積算され、水蒸気の導入によるガス発生量の増加が認められた。なお、ガス改質部温度を炭化炉と同じ600℃に設定して同様に実験を行ったところ、水蒸気処理における発生ガス量が31 Lに著しく減少したことから、二次加熱によるタール改質の効果が確認された。また、どの処理条件であっても、加熱開始から1時間以上経過するとガスの発生はわずかとなり、試料の炭化がその時点で概ね終了するものと判断された。

試料を1時間炭化処理したのち、反応前後での物質収支を調べた結果を表1に示す。発生ガス量および組成については、GC分析によりそれぞれの気体成分を定量し、各成分を理想気体として重量換算した値を合計することにより、総発生ガス重量を求めた。また、留出液については、回収された全留出液重量から、導入された水蒸気と原料由来の水分量を差引いて、正味の留出液量とした。一般に、炭化温度600℃で木質バイオマスから発生するガスの成分は、一酸化炭素が約40%で、メタン、二酸化炭素、水素はそれぞれ約20%である⁶⁾。本研究では炭化温度は同じであるが、得られたガスには水

素が30%程度含まれていた。処理温度が上昇すると水素の割合も著しく増加することが知られており⁶⁾、この結果は二段階加熱処理の影響によるものと思われる。

先に述べたように、発生ガスの総量は水蒸気の導入により若干増加したが、個々の成分ではガスの種類によって傾向に違いが認められた。水蒸気処理における発生ガスの各成分比率を窒素処理の場合と比較すると、水素の増加および一酸化炭素の減少が認められた。ただし、水蒸気処理ではガスの総量自体が増えているため、実発生量を比較した場合には、水素は19 Lから23 Lに増加していたが、一酸化炭素を含めた他のガス成分の発生量には大きな差はなかった。このとき炭化物の収率はいずれも35±1%の範囲内となり殆ど変化が無かったが、留出液は水蒸気の導入により減少が認められた。したがって、発生ガスの水蒸気処理における増加分は、タールを含む留出液が水蒸気改質されて生じたものと推定された。

3.2 炭化物の吸着特性および比表面積

試料を過熱水蒸気または窒素雰囲気下で600℃にて1～3時間処理して得られた炭化物の収率、吸着特性および比表面積を調べた結果を表2に示す。処理時間を延長した場合の収率減少はわずかであることから、ガス発生量の推移からも予想されたように炭化反応そのものは1時間以内ではほぼ終了し、以後は炭化物の表面構造改質等の二次的反応に移行したことがうかがえる結果となった。

活性炭試験方法(JIS K1474)に基づき、水蒸気処理と窒素処理で得られた炭化物のヨウ素吸着能を調べたところ、それぞれ249～347 mg/gおよび206～332 mg/g(炭化時間1～3時間)であった。同じ方法で測定した市販活性炭(6-8 mesh; 関東化

学)の吸着性能が1078 mg/gであったことから、処理温度600℃ではやはり炭化物の賦活が不十分とみなされるので、水蒸気の導入による液相吸着能の改善効果に関しても多くを期待することはできないと思われる。水分吸着量についても、水蒸気処理あるいは窒素処理で得られた炭化物はどちらも同程度の値となった。また、炭化時間を延長しても水分吸着性能には影響しないことが観察され、炭化反応が終了した後では水分子の吸着に寄与するメソ孔やマイクロ孔が発達しなかったことが示された。木炭の水分吸着量は、炭化温度600℃以上では、温度の上昇とともに急激に増加することが知られている⁷⁾。炭化物の賦活が起こる高温領域では、水蒸気の導入による水分吸着特性の改善効果が発現する可能性も考えられる。

炭化物の比表面積は液体窒素温度での吸着等温線からBET法により求めた。ただし、炭化処理1時間の試料では窒素吸着量が極端に少なかったため、吸着等温線からの比表面積の算出が不可能であった。同様の現象はこれまでも報告されており⁸⁾、試料の細胞壁が本質的に無孔に近い状態⁹⁾にあるためと考えられている。水蒸気処理および窒素処理炭化物は、いずれも炭化時間の延長により比表面積が増加していることから、それなりに細孔構造が発達していることがわかる。また、処理時間が長くなるにつれて両者の比表面積の差が大きくなっていることから、水蒸気の導入によって細孔の発達が促進されていることが示唆された。このほか、水蒸気の導入量を約10倍(668 g/hr)に増やして1時間の炭化処理を行ったところ、比表面積が189 m²/gとなり大幅な増加が認められた。以上の結果は、炭化温度600℃という比較的低温の処理であっても、水蒸気の導入によってある程度の表面改質効果が得られることを示している。しかしながら、今回行った実験の範囲内では、その効果は液相吸着能や水分吸着能といった実用レベルでの差を生じさせるには至らず、また、処理時間の延長や水蒸気導入量の増加は、生産性や製造コストの面で問題があると考えられる。

4. 結論

水蒸気または窒素雰囲気下での炭化処理における

物質収支を比較すると、炭化物の収率はほぼ同じであったが、水蒸気の導入によりガス発生量が増加し、留出液排出量は減少した。通常の炭化過程では、タールの生成速度と比較してガス化速度は遅いため、熱分解領域で発生したタールが大部分そのまま排出される。本システムにおいては、二次加熱処理工程でタール分が一定時間滞留・ガス化するために水蒸気改質反応が起こりやすく、留出液の減少につながったものと考えられる。

炭化物の吸着性能における水蒸気導入の効果を窒素雰囲気下での炭化処理との比較から評価したところ、炭化物の比表面積は処理時間の経過に伴ってより大きな値を示したが、液相吸着性能および水分吸着性能に影響を与えるまでには至らなかった。より吸着性能の高い炭化物を製造するための方策として、処理時間のさらなる延長や導入水蒸気量を大幅に増やすことも考えられるが、生産性の低下やコストの上昇が避けられない。なお、著しい高温条件下で水蒸気による賦活効果を期待できることは自明であるが、そのような処理には炭化物を原料として活性炭を製造する方が合理的であると思われる。

本装置システムでは、二段階加熱処理による効果として、タール分の燃焼性ガスへの変換が顕著に促進される。木質バイオマスは主成分が多糖類であり、それから発生するタールは熱的に分解が容易である¹⁰⁾ため、水蒸気改質ではなく熱分解だけでもガスへの変換率が向上することが報告されている¹¹⁾。炭化炉で発生したガスや留出液は、それ自体が高い熱エネルギーを持っているので、高周波誘導加熱で昇温することは容易である。したがって、既存の炭化装置に二段階ガス化システム(二次加熱装置)を付加することは、本システムの導入方法として実用性の高い方法と思われる。さらには本研究において示されたように、必要に応じてガス改質部に水蒸気を導入することでタールのガス化率を高めることが可能と思われる。

謝辞

本研究においてご指導賜った岩手大学農学部 沢辺攻名誉教授に深く感謝申し上げます。

文献

- 1) 谷田貝光克, 伊藤蘭, 大平辰朗, 大庭喜八郎 (1995) 木材学会誌, 41 (4), 425-432
- 2) 本間千晶, 佐野弥栄子, 窪田実, 梅原勝男, 駒澤克己 (2000) 木材学会誌, 46 (4), 348-354
- 3) 栗本康司, 鹿野厚子, 高妻洋成, 則元京, 沢辺攻 (2002) 木材工業, 57 (2), 392-397
- 4) 立本英機, 安部郁夫 (2000) 活性炭の応用技術, (株) テクノシステム (東京), pp.41
- 5) 鈴木勉 (2002) 木材学会誌, 48 (4), 217-224
- 6) 岸本定吉 (1990) 木炭と木酢液の新用途開発研究成果集, 木材炭化成分多用途利用技術研究組合, pp.16
- 7) 森林総合研究所監修 (2004) 木材工業ハンドブック, 改訂4版, 丸善 (東京), pp.1007-1032
- 8) 栗本康司, 鹿野厚子, 沢辺攻 (2004) 木材学会誌, 50 (2), 106-115
- 9) 沢辺攻, 森和雄, 竹内保 (1973) 木材学会誌, 19 (2), 55-62
- 10) 伏見千尋, 堤敦司 (2001) ケミカル・エンジニアリング, 9月, 35 - 40
- 11) 田中正昭, 尾崎仁, 守富寛 (2007) 廃棄物学会論文誌, 18 (1), 49-57

(原稿受付 2009年12月15日, 原稿受理 2010年2月8日)