



Title	低温酸化プロセスを用いた高水分廃棄物系バイオマスの固形燃料化技術の開発
Author(s)	伊藤, 貴則
Citation	北海道大学. 博士(農学) 甲第13327号
Issue Date	2018-09-25
DOI	10.14943/doctoral.k13327
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/80592
Type	theses (doctoral)
File Information	Takanori_Itoh.pdf



[Instructions for use](#)

低温酸化プロセスを用いた高水分廃棄物系
バイオマスの固形燃料化技術の開発

2018年

北海道大学 大学院農学院
環境資源学専攻 博士後期課程

伊藤 貴則

目次

第1章 序論	1
1.1 世界の一次エネルギー需要の現状とバイオエネルギーの占める重要性	1
1.1.1 バイオエネルギーの現状と今後の展開	1
1.1.2 バイオエネルギーを利用する意義と注意点	2
1.1.3 廃棄物系バイオマスの賦存量	3
1.2 本研究が対象とする廃棄物系バイオマス	3
1.2.1 家畜排せつ物の管理技術に関する課題	3
1.2.2 半炭化による家畜排せつ物の新たなエネルギー化の可能性	4
1.3 バイオマスの資源化・エネルギー化技術の概要	5
1.3.1 生化学的変換プロセス (Biochemical conversion process)	6
1.3.2 熱化学的変換プロセス (Thermochemical conversion process)	7
1.4 半炭化技術の概要とその課題	9
1.4.1 半炭化で得られる効果	9
1.4.2 乾式半炭化 (Dry torrefaction)	10
1.4.3 湿式半炭化 (Wet torrefaction)	11
1.4.4 乾式半炭化と湿式半炭化の課題	12
1.5 高水分廃棄物系バイオマスのためのバイオ炭製造技術の開発方針	13
1.6 本研究の目的および本論文の構成	14
第2章 低温酸化プロセスによるバイオマスの改質ならびに安定化	16
2.1 はじめに	16
2.2 材料および方法	18
2.2.1 実験材料	18
2.2.2 実験方法	19
2.2.3 試料の分析方法	20
2.3 結果	21

2.3.1	90 °C で加熱された乳牛ふんの外観変化	21
2.3.2	バイオマス分解過程におけるガスおよび揮発性成分の測定	21
2.3.3	低温酸化プロセスを経た乳牛ふんの物理化学的性質	25
2.4	考察	26
2.4.1	低温酸化プロセスによるバイオマスの乾燥と分解	26
2.4.2	提案プロセスと乾式半炭化の比較	28
2.4.3	低温酸化プロセスによる乳牛ふんの組成変化	28
2.4.4	微生物によるバイオマス分解の可能性	29
2.4.5	提案手法の実現可能性	30
2.5	まとめ	31
第3章	低温酸化プロセスにおける操作変数の影響	32
3.1	初期含水率	32
3.1.1	はじめに	32
3.1.2	実験方法	32
3.1.3	結果および考察	32
3.2	加熱温度	36
3.2.1	はじめに	36
3.2.2	方法	36
3.2.3	結果および考察	36
3.3	雰囲気圧力	39
3.3.1	はじめに	39
3.3.2	方法	40
3.3.3	結果および考察	41
3.4	まとめ	46
第4章	バイオマスの自己昇温反応を用いたバイオ炭製造技術の開発	47
4.1	はじめに	47
4.2	材料および方法	48
4.2.1	実験材料	48

4.2.2 自己発熱型半炭化システム	48
4.2.3 自己昇温開始温度の探索	48
4.2.4 半炭化温度の影響	49
4.2.5 試料の分析方法	49
4.3 結果および考察	50
4.3.1 加圧環境下におけるバイオマスの自己昇温反応	50
4.3.2 反応中のガス分析	50
4.3.3 予熱温度の影響	51
4.3.4 加圧環境の影響	52
4.3.5 残存固形物の元素組成	53
4.3.6 残存固形物の熱量分析	53
4.4 まとめ	59
第5章 総括	60
低温酸化プロセスによるバイオマスの改質ならびに安定化（第2章要約）	60
低温酸化プロセスにおける操作変数の影響（第3章要約）	61
バイオマスの自己昇温反応を用いたバイオ炭製造技術の開発（第4章要約）	61
Supporting Information	63
木質チップ堆積置場における自然昇温の要因の解明	63
はじめに	63
実験方法	63
結果および考察	64
まとめ	67
参考文献	68
謝辞	75

第1章 序論

持続可能な社会システムの構築に向け、バイオエネルギーの利用推進がより一層求められている。本章では世界の一次エネルギー需要の現状とバイオエネルギーの占める重要性について、その賦存量と利用可能量の観点から述べていく。つづいて、本研究が対象とする高水分廃棄物系バイオマスの現状を整理したのち、一般的なバイオマスの資源化、エネルギー化の概要について紹介する。その後、バイオマスの熱化学的変換技術の一つである半炭化に焦点を絞り、その原理や抱える課題を抽出する。最後に本論文の目的を設定するとともに本論文の構成を示す。

1.1 世界の一次エネルギー需要の現状とバイオエネルギーの占める重要性

1.1.1 バイオエネルギーの現状と今後の展開

持続可能な社会の実現に向け、バイオエネルギーなどの再生可能エネルギーを基盤とした社会システムの構築が重要な課題として認識されている。国際エネルギー機関 (International Energy Agency, IEA) の報告によると、2016 年における世界の一次エネルギー需要の中でもバイオエネルギーは全体の 9.8% に相当する 56.7 EJ (= 56.7×10^{18} Joule) を供給しており (Table 1.1)、これは石油、石炭そして天然ガスに次ぐ第 4 番目の需要量であるとされている (IEA, 2017)。さらには IEA の同報告によると、バイオエネルギーの一次エネルギー需要量は今後も増え続けると予想され、2040 年までに年間 65.2–75.4 EJ ほどの需要を見込んでいる。このようにバイオエネルギーはすでに世界のエネルギー需要の中でも重要な役割を担っており、その重要性は今後ますます高まっていくと期待されている。

Table 1.1

World primary energy demand by fuel and scenario (Mtoe).

	2000	2016	New Policies		Current Policies		Sustainable Development	
			2025	2040	2025	2040	2025	2040
Coal	2 311	3 755	3 842	3 929	4 165	5 045	3 023	1 777
Oil	3 670	4 388	4 633	4 830	4 815	5 477	4 247	3 306
Gas	2 071	3 007	3 436	4 356	3 514	4 682	3 397	3 458
Nuclear	676	681	839	1 002	839	997	920	1 393
Hydro	225	350	413	533	409	513	429	596
Bioenergy*	1 023	1 354	1 530	1 801	1 507	1 728	1 272	1 558
Other renewables	60	225	490	1 133	441	856	633	1 996
Total	10 035	13 760	15 182	17 584	15 690	19 299	13 921	14 084

*Includes the traditional use of solid biomass and modern use of bioenergy.

Mtoe: million tonnes of oil equivalent (= 4.1868×10^{16} Joule)

Source: World Energy Outlook 2017, The International Energy Agency (IEA, 2017)

1.1.2 バイオエネルギーを利用する意義と注意点

バイオエネルギーへの依存度を高めていく最も根本的な要因として気候変動対策が挙げられる。バイオエネルギーは化石資源とは異なりカーボンニュートラルで再生可能な資源であるため、その積極的な利用は気候変動の抑制に寄与すると考えられている。しかし一方で、無計画なバイオエネルギーの利用は気候変動抑制対策になるどころかむしろ悪化させる恐れがある。例えば森林圏のバイオマス賦存量は莫大であり、一見すると森林バイオマスのみで相当量のエネルギー需要に対応できそうに見える。しかし当然ながら、森林の再生速度を上回る速度で森林伐採を進めれば、すぐに森林資源が枯渇し、気候変動を悪化させる恐れがあることは容易に想像できる。したがって、バイオエネルギーの利活用を進める上ではバイオマスの再生速度を念頭に入れた利活用計画を十分に検討する必要がある。

1.1.3 廃棄物系バイオマスの賦存量

バイオマスの再生（または生産）速度はバイオマスの種類や形態によって大きく異なる。バイオマスを大きく分類すると植物系と廃棄物系に分類することができる。トウモロコシやナタネなどの植物系バイオマスは森林バイオマスに比べて生産速度は大きく、バイオエネルギー原料に適しているように見える。しかし、それらの植物系バイオマスは食料と競合するなどの側面を持ち合わせており、今後の世界人口の増加を考慮すると積極的な利用を進めていくのは困難と考えられる。一方、廃棄物系のバイオマスは農業残渣や家畜排せつ物、そして間伐材などの農林水産系と下水汚泥や食品加工残渣などの産業系バイオマスに大別される。廃棄物系バイオマスの特徴として人類の社会活動上、常に発生するものであり、かつその賦存量が大きいことにある。アジアバイオマスハンドブックの試算によると農業残渣、家畜排せつ物、間伐材などの廃棄物系バイオマスは年間 128 EJ 発生していることになり、これだけでも世界の一次エネルギー需要量の約 22%に相当する (Yokoyama and Matsumura, 2008)。実際に開発途上国では間伐材や家畜排せつ物など比較的簡単に入手できる廃棄物系バイオマスを直接燃焼させることで、調理や暖房用の熱エネルギーを得ている。

植物系と廃棄物系を比較すると、廃棄物系バイオマスは大量かつ恒常的に発生し、さらには食料と競合しないため、バイオエネルギー原料として理想的と言える。したがって、今後のバイオエネルギーの需要増加に対応していくためには、廃棄物系バイオマスを原料として利活用していくことが好ましいと考えられる。こうした理由から、本研究においても廃棄物系バイオマスを対象とし、そのエネルギー化技術の開発を目指すに至った。

1.2 本研究が対象とする廃棄物系バイオマス

1.2.1 家畜排せつ物の管理技術に関する課題

本研究は廃棄物系バイオマスの中でも特に資源化、エネルギー化が難しく、かつ畜産分野で新たな管理技術の開発を必要としている家畜排せつ物に注目した。家畜排せつ物は作物生育に必要とされる肥料成分を豊富に含んでいるため、これまでそのほと

第1章 序論

んどが堆肥化され有機肥料として土壌還元されてきた。しかし、集約農業の発展に伴い、堆肥の過剰散布による地下水の硝酸態窒素汚染の問題がすでに指摘されており (Basso and Ritchie, 2005; Maeda et al., 2003)、畜産分野では早急な汚染防止対策が求められている。それにも関わらず、今日に至るまで根本的な汚染対策は講じられていない状況にある。この理由として、堆肥化以外の有効な家畜排せつ物の管理技術が確立していない点が挙げられる。家畜排せつ物は含水率が高く、例えば乳牛ふんではその含水率が 80% wet basis (wb) を超え、スラリー状のまま発生することが普通である。そのため輸送性が悪く、加工や取り扱いが非常に難しいため、結果的に確立した技術である堆肥化に頼らざるを得ない状況に陥っていると推察される。最近では、嫌気性消化によるバイオガス生産も行われてきており、家畜排せつ物のエネルギー化が達成されたように思われる。しかしながら、嫌気性消化では消化残渣である液肥が必ず発生し、これに関しても過剰に農地へ還元した場合、堆肥と同様に硝酸態窒素汚染が懸念される。当然ながら、液肥として利用できない場合は河川へ放流することになるが、事前に水処理する必要がある、それにコストがかかるといった課題も抱える。このように畜産分野では発生した家畜排せつ物を土壌還元しないような新たな管理技術の確立が求められている状況にある。

1.2.2 半炭化による家畜排せつ物の新たなエネルギー化の可能性

上述した課題を解決するため、本研究では家畜排せつ物を乾燥し、半炭化または炭化することでバイオマス由来の炭、いわゆるバイオ炭へと変換し利活用することを目指した。以下の半炭化技術の概要で述べるように、一般にバイオマスが半炭化を経ると原料中の水分が取り除かれるとともに、そのエネルギー密度や輸送性が著しく向上する。そのため例えば家畜排せつ物由来のバイオ炭を石炭火力発電所へと輸送し、石炭代替燃料として利用するなど、畜産分野で発生した廃棄物系バイオマスを他の産業分野で利活用できる展開が予想される (Fig. 1.1)。当然ながら、家畜排せつ物は農地へと還元されないため、上述したような水質汚染のリスクを十分に抑えることが期待できるだけでなく、化石燃料の使用量削減にも貢献すると考えられる。すなわち、家畜排せつ物をバイオ炭へと変換しバイオエネルギーとして利用することは、環境への負

荷を下げるだけでなく気候変動対策に繋がり、持続的な家畜排せつ物の管理技術やエネルギー供給システムの構築に大きく役立つと期待できる。

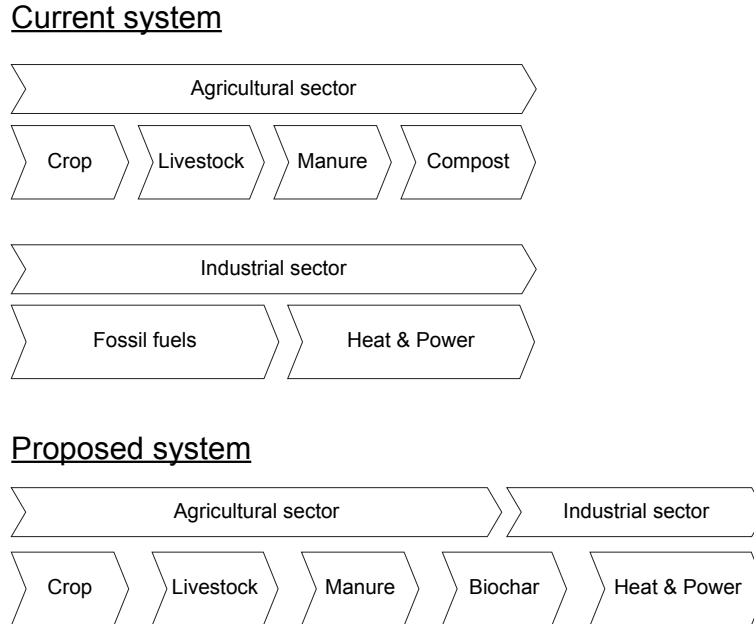


Fig. 1.1 Utilization of manure-derived biochar in an industrial sector.

1.3 バイオマスの資源化・エネルギー化技術の概要

家畜排せつ物の半炭化技術について述べる前に、バイオマスの資源化、エネルギー化技術の概要について一度整理する。これまで数多くの資源化、エネルギー化技術が提案されてきている。これは目的とする最終生産物によって求められる操作が異なることはもちろんのこと、バイオマスは多種多様な形態で存在しているため、それぞれのバイオマスに適した方法で資源化、エネルギー化されるためである。一般にバイオマスの変換プロセスは、生化学的変換プロセス (Biochemical conversion process) と熱化学的変換プロセス (Thermochemical conversion process) の2つに分類される (Fig. 1.2)。それぞれの要素技術の原理や特徴などは大きく異なるものの、いずれの技術を用いてもバイオマスは最終的に燃料や化学工業原料へと変換されることが分かる。以下に生化学的、熱化学的変換プロセスの概要をそれぞれまとめた。

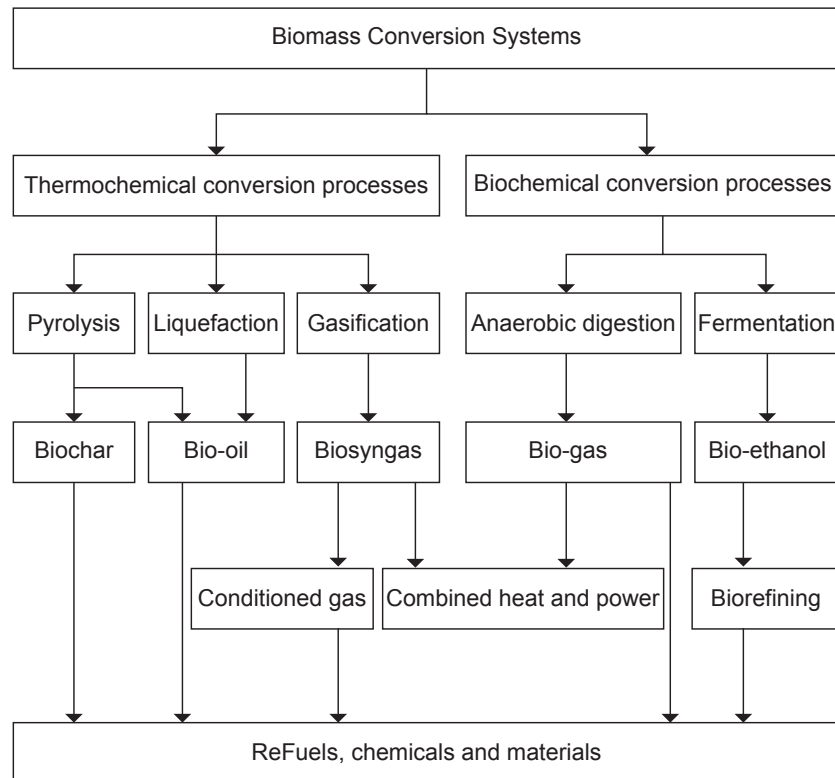


Fig. 1.2 Schematic diagram of biorefinery concept (modified from (Demirbas, 2009)).

1.3.1 生化学的変換プロセス (Biochemical conversion process)

生化学的変換プロセスは微生物や酵素の働きを利用してバイオマスを分解し、嫌気性消化ではバイオガスを、発酵ではバイオエタノールを作り出す技術である。その特徴として熱化学的変換プロセスに比べるとプロセスに要する期間は長いものの、反応に必要な加温温度が常温に近いので、外部からの投入エネルギーを少なくすることができる。一方で、微生物や酵素のバイオマス分解能力には限界があるため、比較的分解されやすいデンプン系や糖質系のバイオマスが主原料になることが多い。こうしたことから生化学的変換プロセスでは前処理が行われることもある。例えば、Ariunbaatarらは嫌気性消化の前処理として物理的、熱的、化学的、そして生物学的前処理を検討し、110 °C 以下の熱前処理と2段階の嫌気性発酵を組み合わせた方法がより経済的なバイオガス生産につながることを報告している (Ariunbaatar et al., 2014)。

基本的に生化学的変換プロセスは液相中で反応が進行するため、熱化学的変換プロセスに比べて水の使用量が多くなる。例えば、生化学的変換プロセスでは1Lのエタノ

ールを製造するのに必要な水の量は 3.5–170 L であるのに対し、熱化学的変換プロセスでは 1 L 未満である (Basu, 2013)。水の需要は今後ますます高まっていくことを考慮すると、生化学的変換プロセスでは可能な限り少量の水分でプロセスを達成することが求められる。

1.3.2 熱化学的変換プロセス (Thermochemical conversion process)

熱化学的変換プロセスはバイオマスに外部から熱を加えることで、バイオマスを有用な物質へと変換させる技術である。この時、バイオマスへ加える温度や圧力、時間等の操作変数を適切な条件に調整することで、任意の目的物質（固体、液体、気体）へと変換することができる。熱化学的変換プロセスは生化学的変換プロセスに比べてはるかに高い温度域で反応を進めるため、反応時間が短く、多くの場合、数分から数時間の時間スケールでプロセスが終了する。また、生化学的変換プロセスでは分解が難しいとされるリグノセルロース系バイオマスを容易に分解できることも特徴の一つである。

工業的視点から見ると、生化学的変換プロセスは基本的に回分式で行われることが多い。一方、熱化学的変換プロセスでは回分式はもちろんのこと、半連続式や連続式への展開が比較的容易であるため、大量のバイオマスを短時間で目的物質へと変換できる利点もある。以下に代表的な熱化学的変換プロセスである熱分解とガス化の概要についてまとめた。

熱分解 (Pyrolysis)

熱分解は無酸素環境下でバイオマスを 300–500 °C の温度域で加熱分解する技術である。基本的にバイオマスは熱分解を経ることでバイオ合成ガス (Biosyngas)、バイオオイル (Bio-oil)、そしてバイオ炭 (Biochar) へと変換される。この時の生成割合は操作変数によって大きく異なる (Bridgwater, 2012)。一般にバイオマスの昇温速度が大きくなるほどバイオオイルの生成比が増加し、昇温速度が小さくなるほど、バイオ合成ガスとバイオ炭の生成比が増加することが知られている (Table 1.2)。

Table 1.2

Typical product weight yields (dry wood basis) obtained by different modes of pyrolysis of wood (modified from (Bridgwater, 2012)).

Mode	Conditions	Liquid	Solid	Gas
Fast	~500 °C, short hot vapour residence time, < 1 s	75%	12% char	13%
Intermediate	~500 °C, hot vapour residence time, < 10–30 s	50% in 2 phases	25% char	25%
Carbonization (slow)	~400 °C, long vapour residence, hours–days	30%	35% char	35%

ガス化 (Gasification)

ガス化はバイオマスを高温で不完全燃焼させることで、主に CO や H₂ などの混合ガス、いわゆるバイオ合成ガスへと変換する技術である。作成されたガスはガスエンジンやガスタービンの動力源として、または化成品原料として利用される。通常、ガス化は熱分解プロセスに続いて行われる。熱分解とは異なり、ガス化では水蒸気や空気、酸素などがガス化媒体として供給されることが大きな特徴である (Watson et al., 2018)。

このように熱化学的変換プロセスは短期間でバイオマスを任意の目的物質に変換できる。特に反応速度は生化学的変換プロセスでは達成できないほどの速さで進むため、工業化する上では大きな魅力となっている。しかしその反面、熱化学的変換プロセスは外部から大量の熱エネルギーを投入して達成される技術であるため、省エネルギーな変換プロセスの開発が極めて重要な課題となっている。現行の技術ではプロセス中に必要なエネルギーの大部分を化石燃料に依存している状態であり、バイオマスの熱化学的変換プロセスを進めるほど、環境に負荷をかけることになる。それに関連して、プロセスを達成するための設備投資や運転コスト等がかかりやすいこと、さらには原料であるバイオマスをいかに安い価格で安定して調達できるかなど、経済的視点から見ても解決すべき課題が残っているとと言える。このようなことから、例えば、ごく限られた規模でのバイオ炭製造および利活用は有用であると考えられているが、それら

を地域、国または世界規模までスケールアップができるかについては疑問視されている (Lehmann, 2007)。

1.4 半炭化技術の概要とその課題

1.4.1 半炭化で得られる効果

熱分解やガス化などの熱化学的変換プロセスをより省エネルギーに行うため、近年、半炭化技術に注目が集められている。半炭化とはバイオマスを比較的低い温度で適度に熱分解する技術であり、これにより以下のような効果が期待できる。

- 1) エネルギー密度の増加
- 2) 水分量と原子比 (O/C および H/C) の減少
- 3) 疎水性や水耐性の向上
- 4) 粉碎性ならびに反応性の向上
- 5) 材料の均一化

半炭化を経たバイオマスは上記のようにその品質が改善される。そのため得られた半炭化物の用途は多岐にわたり、熱分解、ガス化の原料として利用されるほか、ペレットやブリケットなどの固形燃料としてそのまま燃焼利用されることや、粉炭にして石炭の代替燃料として使用されることもある (Acharya et al., 2012; Bach et al., 2017a; Recari et al., 2017; Rudolfsson et al., 2017; van der Stelt et al., 2011; Xue et al., 2014)。

半炭化技術は主に原料を乾燥させた状態で行う乾式半炭化 (Dry torrefaction) と、液相の中で行う湿式半炭化 (Wet torrefaction) に分類され、後者は水熱炭化 (Hydrothermal carbonization) とも呼ばれる。このため、乾式半炭化は気体-固体反応であるのに対し、湿式半炭化は液体-固体反応である。なお、本論文では特に断りがない限り、半炭化は乾式半炭化を意味し、特に強調すべき箇所ではそれぞれ乾式半炭化もしくは湿式半炭化と表記する。以下にそれぞれの詳細について記述する。

1.4.2 乾式半炭化 (Dry torrefaction)

乾式半炭化は不活性環境下のもと、バイオマスを 200–300 °C の温度域で熱的に分解するプロセスである (Basu, 2013; Chen et al., 2015; van der Stelt et al., 2011)。プロセス自体は従来の熱分解や炭化と似ているため、slow pyrolysis や low temperature carbonization などの名称で呼ばれることもある。ただし、半炭化はあとに行われる熱分解やガス化に適した原料を調製する前処理としての役割が大きいいため、熱分解や炭化に比べ、低い温度かつ緩やかな昇温速度でバイオマス分解を促し、固形物収率を最大化することが重要視される。バイオ炭を最適に製造できた場合、原料バイオマスに対して約 70% の固形物収率、約 90% のエネルギー収率を見込むことができる (Bergman et al., 2005)。

半炭化の工程は大きく乾燥と熱分解工程の 2 つに分類される。ほとんどの原料バイオマスは湿潤状態で発生するため、熱分解を行う前に予備乾燥を必要とする。予備乾燥中、試料温度が 100 °C を上回ることはないため、バイオマスはほとんど分解されない。

予備乾燥が終了したのち、バイオマスは所定の半炭化温度域まで昇温される。半炭化の温度域はバイオマスの種類などによって異なり、220–300 °C (Arias et al., 2008) や 225–300 °C (Prins et al., 2006a, 2006b)、そして 230–300 °C (Pimchuai et al., 2010; Prins et al., 2006c) などの温度域で行われる。このような理由から温度に関して厳密な定義はなく、おおまかに 200–300 °C が一般的な半炭化の温度域として認識されている (Acharya et al., 2012; Bergman et al., 2005; Tumuluru et al., 2011)。半炭化は操作温度に応じて light, mild, severe の 3 つ分類される (Chen and Kuo, 2011)。それぞれの分類を Table 1.3 に示す。バイオマスの構成成分であるヘミセルロース、セルロース、リグニンの熱分解温度はそれぞれ異なり、ヘミセルロースは比較的低い 200 °C から分解が始まる (Basu, 2013)。それに対し、セルロースは 270–350 °C で分解され、リグニンは 250–500 °C の範囲で徐々に分解される (Basu, 2013; Chen and Kuo, 2011)。なお、過度なバイオマス分解を避けるため、300 °C 以上で半炭化が行われることはほとんどない。

Table 1.3

Torrefaction classification and torrefaction products (adopted from (Chen et al., 2015)).

Classification	Light	Mild	Severe
Temperature (°C)	200–235	235–275	275–300
Consumption			
<i>Hemicellulose</i>	Mild	Mild to severe	Severe
<i>Cellulose</i>	Slight	Slight to mild	Mild to severe
<i>Lignin</i>	Slight	Slight	Slight
Liquid color	Brown	Brown dark	Black
Product			
<i>Gas</i>	H ₂ , CO, CH ₄ , toluene, benzene and C _x H _y		
<i>Liquid</i>	H ₂ O, acetic acids, alcohols, aldehydes and keton		
<i>Solid</i>	Char and ash		

1.4.3 湿式半炭化 (Wet torrefaction)

湿式半炭化は 180–260 °C の高温高压の熱水を用い、数分から数時間の反応でバイオマスを高圧水相（hydrochar）と呼ばれる炭へと変換する (Bach et al., 2017b; Garlapalli et al., 2016; Reza et al., 2014; Zhai et al., 2017; Zhang et al., 2017)。乾式半炭化と同様、バイオマスはエネルギー密度の増加や酸素含有率の減少などにより、バイオ固形燃料としての価値が向上する。ただし、乾式半炭化とは異なり、プロセス自体が液相で行われるため、原料バイオマスの含水率は深刻な問題にはならない。このため、下水汚泥や家畜ふんなど、高水分バイオマスに適用されることが多い (Bach and Skreiberg, 2016; Funke and Ziegler, 2010; Jain et al., 2016)。

湿式半炭化で得られる高圧水相の固形物ならびにエネルギー収率はそれぞれ 88.3%, 89.1%に達する (Bach et al., 2013)。バイオマス分解を乾式および湿式半炭化それぞれの方法で同程度進めた場合、湿式半炭化ではより短い反応時間、かつ低い温度で行うことができる (Bach et al., 2013; Yan et al., 2009)。これは高温高压の熱水を使用して

いることによる。湿式半炭化が行われる温度域において、水は亜臨界水と呼ばれる状態になっており、酸および塩基による加水分解能が高まっている。したがって、バイオマスは高温度による熱的分解だけでなく加水分解も受けるため、湿式半炭化の方が乾式半炭化よりもバイオマス分解能力が高いと考えられている。

そのほかに、乾式と湿式半炭化では灰分率の挙動が大きく異なる。乾式半炭化では固形物量が減少する一方で灰分の絶対量は変化しないため、相対的にバイオ炭に含まれる灰分率は高くなる。それに対し、湿式半炭化ではバイオマスに含まれる灰分が液相に溶出するため、ハイドロチャーの灰分率が原料バイオマスよりも低くなる傾向にある。一般にバイオマスは石炭に比べアルカリ金属、アルカリ土類金属などの灰分を多く含むため (Vassilev et al., 2015, 2013), 例えば燃焼プロセスを経る際に集塊化, 堆積, 腐食, スラッキング, ファウリングなどの問題を起こしやすい (Bach and Skreiberg, 2016)。したがって、作成したバイオ固形燃料を燃焼プロセスへと利用する場合、灰分率の低い燃料の方が好ましい。

1.4.4 乾式半炭化と湿式半炭化の課題

乾式および湿式半炭化はどちらもその有用性が認められているものの、技術的、経済的な面からそれぞれ解決すべき課題がある。

乾式半炭化では乾燥プロセスに占める消費エネルギー量をもっとも多く、半炭化を行ううえで根本的かつ重要な課題となっている。効率的な半炭化を行うには原料の含水率は10 wt.%以下であることが求められる (Bergman et al., 2005)。しかし、多くの原料バイオマスはそれ以上の水分状態であり、半炭化を行う前に含水率を下げる必要がある。したがって、家畜排せつ物のような高水分廃棄物系バイオマスは乾燥に要するエネルギー量が多い傾向にあるため、積極的に半炭化が行われることはない。また、乾式半炭化では無酸素環境を用意する点においても課題を抱える。一般に無酸素環境を用意するために不活性ガスである窒素ガスを使用するが、工業スケールで行う場合、そのためのコストは無視できない。こうしたことから、最近では不活性ガスとして二酸化炭素を用いることや、場合によって酸素雰囲気下などで半炭化が行われることもある (Chen et al., 2016, 2014, 2013; Joshi et al., 2015; Lu et al., 2012; Rousset et al.,

2012; Tang and Xue, 2015; Uemura et al., 2015, 2013; Wang et al., 2013)。これは加熱用燃料から排出された燃焼ガスを回収し、窒素ガスの代替ガスとすることで窒素ガスおよび加熱用燃料の使用量を削減することを意図している。

一方、湿式半炭化では高温高圧の熱水を作り出す必要があり、バイオマスと水の加熱に熱源が必要となる。この時、固形物率が20%以上であると効率的に湿式半炭化を行うことができる (Peterson et al., 2008)。しかし、固形物率が高くなるほど反応効率は低下し、それに伴い消費エネルギー量は増加するというジレンマを抱え、単純に固形物率を高めるだけでは課題解決にならない。それに加え、工業化する上では回分式よりも連続式の方が適しているが、家畜排せつ物などの固形物を含むスラリー状の原料を連続的に供給できるポンプを用意する必要があり、乾式半炭化に比べると設備面が複雑になりやすく、それに伴い初期投資費用や運転コストの増加につながるものが指摘されている (Bach and Skreiberg, 2016)。また、作成されるハイドロチャーは湿潤状態であるため、その後の熱分解やガス化などの熱化学的変換プロセスへと利用する場合、乾燥が必要となることや、反応で使用した水の処理も課題となってくる。特に湿式半炭化で使用された水には様々な有機物（フルフラールやその誘導体、有機酸、フェノールおよびその誘導体）が含まれている (Reza et al., 2014)。そのため、プロセスに使用した液分を環境中に排出する前に、生物的または化学的処理によって浄化する必要がある (Reza et al., 2016; Wirth and Mumme, 2014; Wirth and Reza, 2016)、その処理に時間やコストがかかることが懸念されている。

1.5 高水分廃棄物系バイオマスのためのバイオ炭製造技術の開発方針

このように半炭化技術の原理や課題を整理すると、乾式、湿式半炭化ともに学術的な知見の集積は進んできており、技術的にはほとんど確立されていると言っても過言ではない。それにも関わらず、半炭化技術が広く一般に普及していない現状を見ると、実用段階で多くの課題を抱えていると推察される。

半炭化技術を普及させていく上で最も重要となるのが、その技術が持続的なシステムを構築できているか否かである。これはこれまでの半炭化技術開発ではあまり重要視されてこなかった部分ではあるが、持続可能な社会システムの構築を目指す21世紀

においては強く求められる。こうした背景から、本研究ではバイオ炭の製造技術開発を進めるのに際し、それが持続的な方法論であるかを意識しながら進めることとした。これを達成するため、以下に挙げる項目を開発の基本方針とした。

加熱温度の低減化

現状、加熱温度は乾式半炭化で 200 °C 以上、湿式半炭化で 180 °C 以上となっている。ここではより低い温度域でのバイオマス分解を行うため、新たなバイオマス分解方法を検討した。

乾燥プロセスの簡略化

予備乾燥を不要にするため、バイオマスの分解プロセスと同時に乾燥も進めることのできるシステムの構築を目指した。なお、湿式半炭化のようにプロセス終了後に水分が残るようなシステムは開発対象から外した。

有酸素雰囲気下でのバイオマス分解

従来の乾式半炭化では窒素ガスなどの無酸素環境下でバイオマスの熱分解が行われてきた。本研究では空気などの有酸素雰囲気下でプロセスを進めることで、窒素ガスを使用しないバイオ炭製造プロセスを目指した。

1.6 本研究の目的および本論文の構成

本研究は高水分で取り扱い難い廃棄物系バイオマスを、持続的かつ省エネルギーな方法でバイオ固形燃料へと変換し、廃棄物系バイオマスの資源化、エネルギー化に資することを目的として行われた。これを実現するため、バイオ固形燃料製造の基盤技術である半炭化に注目し、高水分材料にも適用可能な方法論を提案することを目指した。

まず第2章ではバイオマスの分解温度を従来の半炭化温度よりもはるかに低い、100 °C 以下まで下げ、バイオマスの分解と乾燥を同時に進めるプロセスの構築に着手した。100 °C 以下でのバイオマス分解を進めるため、低温酸化プロセスに着目し、従来の熱分解とは異なる方法でバイオマスの固形燃料化を目指した。続く第3章では第2

第1章 序論

章で提案した 100 °C 以下での低温酸化プロセスが適用可能なバイオマス状態について検討した。具体的には材料の初期含水率や加熱温度，そして雰囲気圧力などを検討した。第 4 章ではバイオマスの自己昇温を利用した自己発熱型半炭化法の開発について記述した。この半炭化法ではバイオマスの低温酸化反応を誘発し，発生した酸化熱を利用することで，半炭化温度域までの自己昇温と分解プロセスを実現し，バイオマスの固形燃料化を進めた。第 5 章では以上の結果をまとめ本研究の結論を述べた。

第2章 低温酸化プロセスによるバイオマスの改質ならびに安定化

2.1 はじめに

家畜排せつ物にも適用可能なバイオ炭製造技術を開発する糸口として、本章では栃木県にある木質チップ堆積置場で起きている現象に着目した。現場では外部から堆積物への熱供給がなくとも、常温から90℃に到達するほどの自己昇温反応が自然と生じており、その温度域を2ヶ月から3ヶ月程度維持している（自己昇温反応の要因については Supporting Information に記述）。そして何より特筆すべきは、堆積された木質チップは何らかの作用により黒く変色し、炭化物のような物質へ自然と変換される点にある（Fig. 2.1）。すなわち堆積現場での現象は、たとえ100℃以下という低い温度域であっても有機物は炭化に似たプロセスを経る可能性があることを示している。したがって、堆積置場で起きている現象を明らかにし、応用することができれば、従来の半炭化よりもはるかに低い温度域でのバイオ炭製造が達成されると期待できる。



Fig. 2.1 A picture of the wood chip deposition site. Fresh wood chips (near side pile) were converted into char-like materials (far side pile) naturally over several months.

第2章 低温酸化プロセスによるバイオマスの改質ならびに安定化

バイオマスの熱分解は 200 °C 以上でしか起きないことを考慮すると、堆積現場では熱分解以外のプロセスでバイオマス分解が進んでいると考えるのが自然である。そこで 100 °C 以下で起こりうるプロセスについて検討したところ、低温酸化反応 (Low-temperature oxidation, LTO) がバイオマス分解に大きく関与していると予想した (Chen and Stott, 1993; Clemens and Matheson, 1996; Itay et al., 1989; Nordon et al., 1979)。

一般に酸化反応はそのような低い温度域では進みにくいが、LTO は酸素分子が湿潤状態のバイオマス (有機物) に接触した時に進行することが知られている。これはバイオマスを覆う水膜のおかげで酸素分子がバイオマス表面へと化学吸着し、バイオマスと反応することができるためである。酸素分子が化学吸着したスポットでは、バイオマスと酸素分子が不安定な中間体を形成したのち、CO, CO₂, H₂O そして揮発性脂肪酸 (Volatile fatty acids, VFAs) へと分解される (Wang et al., 2003; Yu et al., 2013)。ここで注目すべきは LTO によるバイオマス分解が起きるとき、発生する分解生成物は比較的多くの酸素原子を含む点である。これは LTO により、バイオマスから酸素原子が取り除かれることによって、残存した固形物中の炭素含有率が高くなる、すなわち炭へと組成が近づいていくことを示唆している。実際の現場においても木質チップは降雨の影響により、湿潤状態であることが多く、空気中の酸素分子と接触できる環境に置かれているため LTO が進む条件は整っている。したがって、堆積置場の木質チップは LTO による分解を受け、それにより酸素原子の除去が進み、炭のような物質へと変換されている可能性が高いと考えられる。

このように、LTO によって 100 °C 以下でバイオマスの炭化が行えると想定した場合、バイオマスの分解と乾燥を 1 つにプロセスに統合できる可能性がある (Fig. 2.2)。序論でも述べた通り、従来の半炭化では事前に 100 °C 以下で乾燥を行い、水分が取り除かれたのち、半炭化温度域 (200–300 °C) まで昇温させ、バイオマスの熱分解を進める。一方、LTO を用いたプロセスでは乾燥が行われる温度域でバイオマス分解も生じるため、従来の半炭化よりもはるかに低い温度域で乾燥と分解プロセスを同時に進められることが可能と考えられ、省エネルギーなバイオ炭製造につながると期待できる。

このような経緯から、以下に示す仮説が導き出されたため、本章ではこの仮説の検証を行った。

仮説

有酸素雰囲気のもと 100 °C 付近の温度で湿潤バイオマスを加熱することで、乾燥と同時に LTO によるバイオマス分解が進み、これにより炭素含有率の高い固形物（バイオ炭）へと変換される。

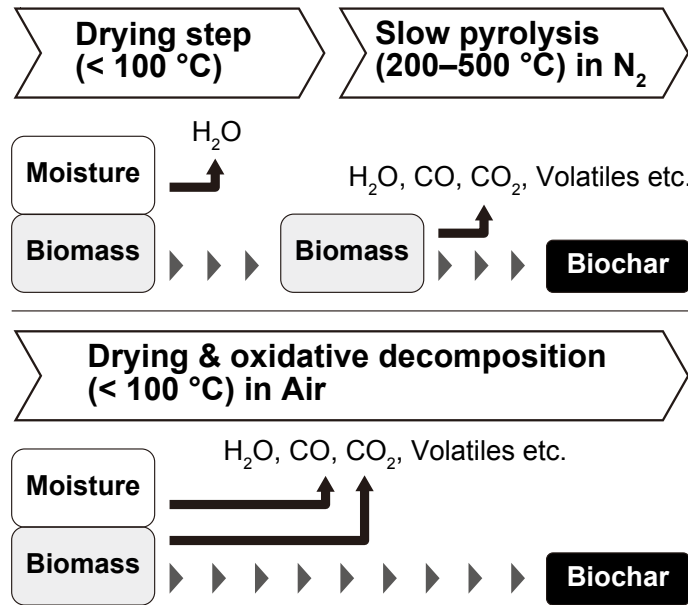


Fig. 2.2 Torrefaction or carbonization (top) and proposed system using LTO (bottom).

2.2 材料および方法

2.2.1 実験材料

含水率 85%wb 程度の乳牛ふん（北海道大学北方生物圏フィールド科学センター生物生産研究農場より採取）を室温にておよそ 60%wb まで風乾したものをを用いた。実験開始前に試料の含水率と灰分率を測定した。含水率は 105 °C, 24 時間法にて測定し、さらに得られた乾燥試料を 600 °C, 3 時間で強熱分解し残存したものを灰分とした。なお、全有機物量（揮発性有機物量と固定炭素量の和）から灰分量を差し引いた固形物量を Ash-free-solid (AFS) とした。なお、微生物によるバイオマス分解の影響を排除するため、あらかじめ 121 °C, 15 分間でオートクレーブ処理した滅菌済み乳牛ふんも用意し、滅菌済みと未滅菌材料の 2 種類を用いて実験を行った。

2.2.2 実験方法

実験装置の概略図を Fig. 2.3 に示す。乳牛ふん (200 g-wet mass, 63%wb) の入った反応容器をオーブン内に設置し、90 °C 一定温度で加熱した。試料およびオーブン温度は抵抗温度計にて記録した。試料への通気はコンプレッサを用いて行い、流量計 (Model 1200 series flowmeter with precision needle valve, Kojima Instruments, Inc.) にて流量調整したのちリアクタ底部から空気を供給した。通気量に関しては、必要十分量の酸素を供給することと、可能な限り乾燥がゆっくりと進むことを意図し $0.025 \text{ L min}^{-1} \text{ kg-AFS}^{-1}$ に設定した。実験中、外部からの微生物の混入を防ぐため、入気側に滅菌フィルタ (ポアサイズ: $0.20 \mu\text{m}$) を設置した。排気はウォータートラップとアンモニアトラップを通過したのち、酸素センサ (New Cosmos Electric Co., Ltd.) を経由して大気へと排出された。なお、バイオマス分解が酸化的プロセスであることを確かめるため、同様の条件で空気の代わりに窒素ガスを用いて実験を行なった。

ウォータートラップに捕集された凝縮液の質量と pH を1週間ごとに測定し、液中の VFAs に関してはガスクロマトグラフ質量分析計 (JMS-Q1000GC, Jeol Ltd.) を用いて定性的に分析を進めた。排気ガス中の O_2 , CO , CO_2 濃度については酸素センサおよびガスクロマトグラフ (GC-4000, GL Science, Inc.) にて測定した。各ガス濃度は既往の報告に従いそれぞれ消費速度、発生速度へと変換した (式 2.1 および式 2.2) (Saludes et al., 2007)。

$$\text{Rate}_i = \frac{f(C_{i\text{air}} - C_i)}{\text{AFS}_0} \quad (2.1)$$

$$C_i = \frac{M_i P C_{i\text{vol}}}{100R(273.15 + T)} \quad (2.2)$$

Rate_i はガス発生、または消費速度 [$\text{g h}^{-1} \text{ kg-AFS}^{-1}$], f は通気量 [$\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$], $C_{i\text{air}}$ は空気中の各ガス種の平均濃度 [g m^{-3}], AFS_0 は初期の AFS [kg-AFS], $C_{i\text{vol}}$ は各ガス種濃度 [g m^{-3}], M_i は各ガス種のモル質量 [g mol^{-1}], P は圧力 (101325 Pa), $C_{i\text{vol}}$ はガス濃度 [vol.%], R はモル気体定数 ($8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T は温度 [$^{\circ}\text{C}$] をそれぞれ表す。

反応中の固形物減少を推定するため、分解係数 K を用いた。 K は 1 g の CO_2 が発生した時に K g の固形物分解が起きたと想定し、以下の計算式で算出した。

$$K = \frac{\int \Delta AFS dt}{\int \Delta CO_2 dt} \quad (2.3)$$

K は分解係数 [$g\text{-AFS } g\text{-CO}_2^{-1}$], ΔAFS は固形物減少量 [$g\text{-AFS}$], ΔCO_2 は発生 CO_2 量 [$g\text{-CO}_2$] を表している。固形物の質量減少曲線は発生した CO_2 量と初期の固形物量から推定した。水分の減少曲線は乳牛ふんの初期水分量と捕集された液体量より求めた。

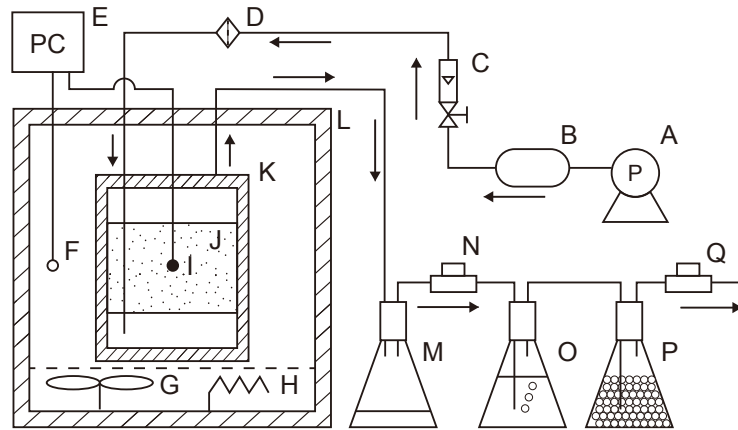


Fig. 2.3 Experimental setup of the reaction system. A: air compressor (replaced by nitrogen cylinder for inert conditions); B: air receiver tank; C: flowmeter; D: sterilized filter; E: PC; F: chamber temperature; G: fan; H: heater; I: sample temperature; J: sample; K: reaction vessel; L: adiabatic chamber; M: liquid collection; N: gas sampling port; O: ammonia trap; P: silica gel; Q: oxygen sensor.

2.2.3 試料の分析方法

炭素、水素そして窒素含有率は元素分析装置 (CE-440, Exeter Analytical, Inc.) にて定量した。酸素含有率は差分 ($O = 100 - C - H - N$) にて求めた。また, Ash tracer method に従い有機物分解率および各元素の減少率を以下の式にて計算した (Chen et al., 2012a; Saludes et al., 2007, 2008)。

$$\text{Decrease rate of carbon (\%)} = \left[1 - \frac{(C/Ash)_{\text{treated}}}{(C/Ash)_{\text{raw}}} \right] \times 100 \quad (2.4)$$

この時, C と Ash はそれぞれ炭素と灰分の質量% dry basis (db)を表す。

高位発熱量 (Higher heating value, HHV) はボンベ式熱量計 (OSK 200, Ogawa Sampling Co. Ltd.) にて測定を行なった。

2.3 結果

2.3.1 90 °C で加熱された乳牛ふんの外観変化

有酸素および窒素雰囲気下のもと、90 °C で加熱された滅菌済み乳牛ふんの外観を Fig. 2.4 に示す。有酸素雰囲気下で加熱された乳牛ふんは黒く変色したのに対し、窒素雰囲気下で加熱された乳牛ふんでは顕著な変化は観察されなかった。この結果から、有酸素雰囲気下では乳牛ふんに何らかの化学反応が生じていたと言える。



Fig. 2.4 Appearance of raw dairy manure (left), the manure prepared under air at 90 °C (center), and the manure treated under N₂ at 90 °C (right). All samples were dried before photographs were taken to eliminate the effect of water on the color.

2.3.2 バイオマス分解過程におけるガスおよび揮発性成分の測定

反応中のバイオマス分解と乾燥プロセスの様子を固形分と水分の減少曲線で表した (Fig. 2.5)。有酸素雰囲気下では、実験開始日からバイオマスの分解と乾燥が同時に進み、実験開始から 35 日程度で分解および乾燥プロセスは完了した。反応終了時の試料の含水率は 1.0%wb 以下であり、乾燥は十分に進んでいた (Table 2.1)。なお、Fig. 2.5 で水分の相対値が負になったのは、分解の過程で水分やその他の水溶性成分が発生したためであった。捕集された凝縮液中の pH は 3 を下回るほどの強酸であり、含まれていた成分の分析を進めたところ酢酸やプロピオン酸、イソ吉草酸、イソ酪酸などの VFAs が含まれていることを確認した (Figs. 2.6 and 2.7)。排気中の気体成分に着目すると、酸素の消費とともに CO と CO₂ の発生が確認され、消費速度や発生速度の最大値

は実験開始から 28 日付近で観察された (Fig. 2.8)。さらには、ガスの消費および発生速度の最大値は試料が限界含水率状態 (一定速度で進んでいた乾燥速度が減少し始めた時の含水率) を迎えた時に見られることも確認した (Figs. 2.5 and 2.8)。一方、窒素雰囲気下ではバイオマス分解や CO, CO₂ の発生は見られず、単に乾燥プロセスのみが進んだ (Figs. 2.5 and 2.8)。

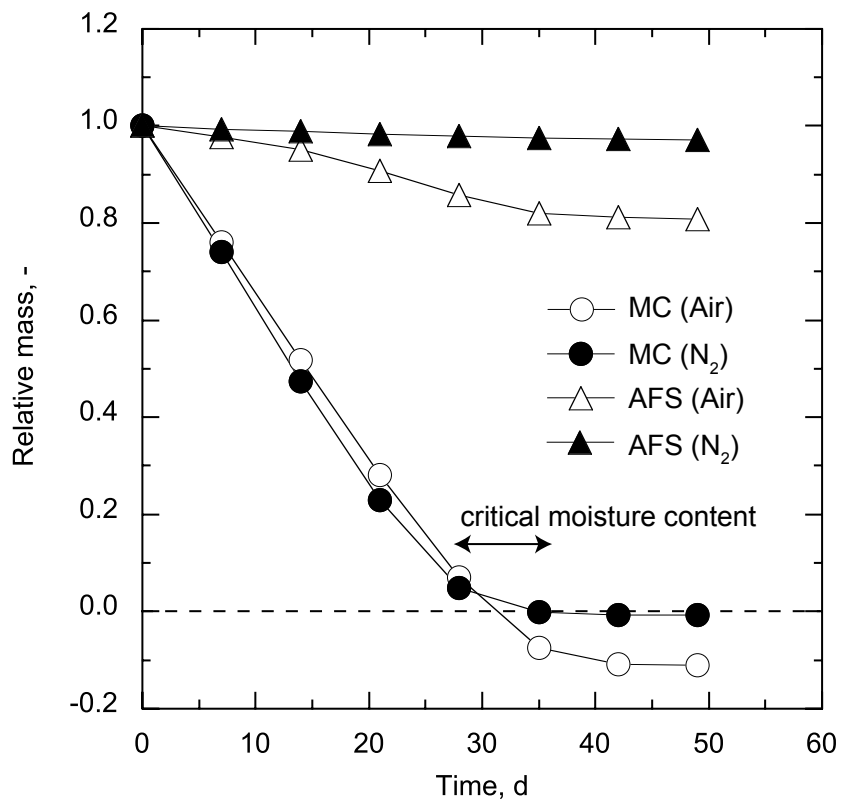


Fig. 2.5 Solid and moisture reduction curves.

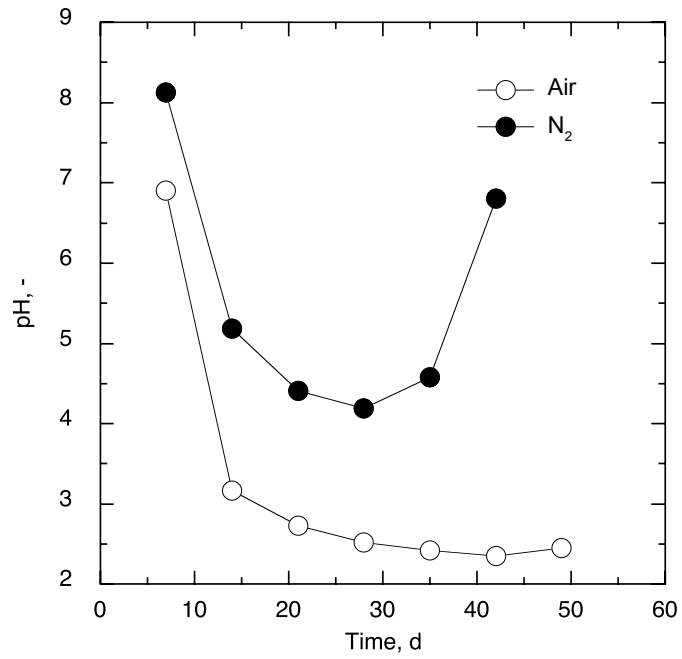


Fig. 2.6 pH values for condensate liquid.

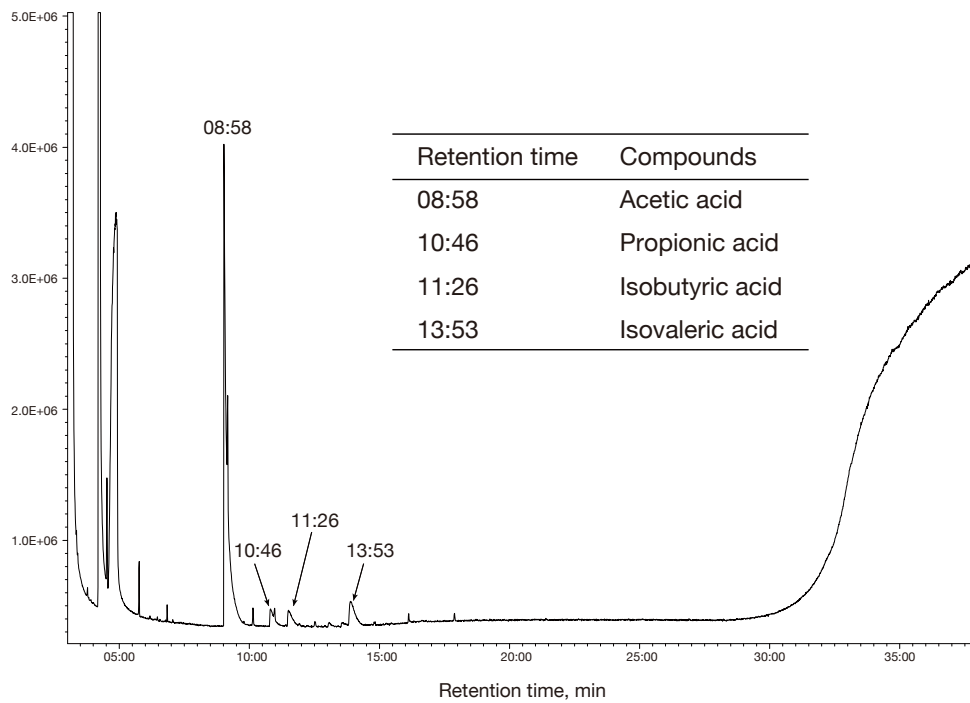


Fig. 2.7 GC-MS for condensate liquids.

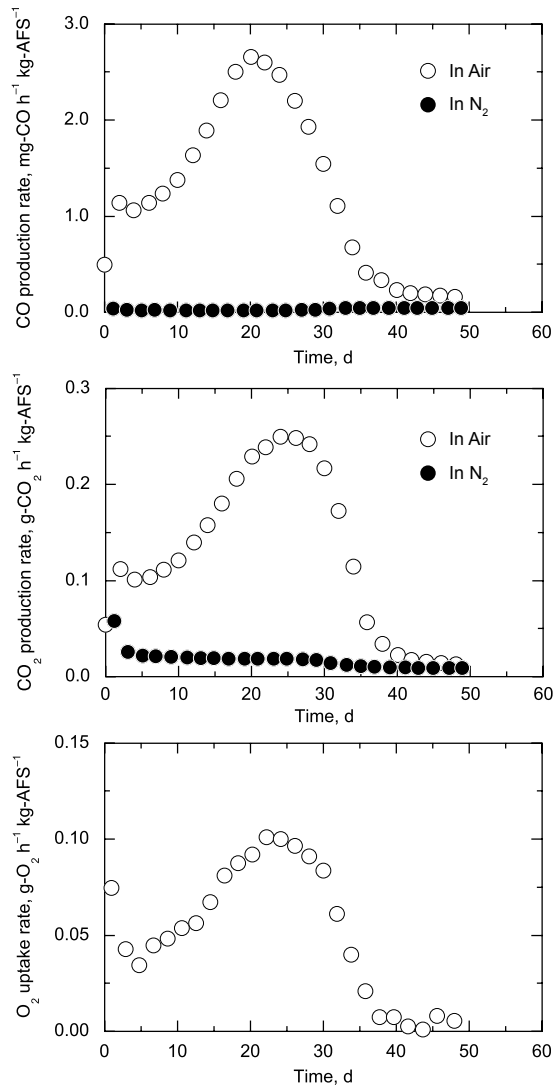


Fig. 2.8 CO and CO₂ production rate and O₂ uptake rate.

Table 2.1

Physicochemical properties of raw manure and treated manure at 90 °C (25 °C represents the feedstock).

Temperature, °C	MC, %wb	Elemental analysis, %daf				Ash, %db	HHV, MJ/kg	
		C	H	N	O*		db	daf
25	63.3	50.1	6.4	2.6	40.9	13.4	17.8	20.6
90	0.9	52.8	5.5	4.2	37.6	18.4	16.9	20.7

wb: wet basis; db: dry basis; daf: dry and ash free basis; MC: moisture content

* O = 100 - C - H - N

2.3.3 低温酸化プロセスを経た乳牛ふんの物理化学的性質

原料である乳牛ふんとプロセス終了後に回収された残存固形物の物理化学的性質を Table 2.1 に示す。元素分析の結果から、残存固形物の水素と酸素含有率は減少したものの、炭素含有率の顕著な増加は見られなかった。有機物分解率は 31.3%であり、各元素の減少率は炭素 27.5%、水素 41.5%、酸素 36.8%であった。残存固形物の HHV(db) は原料に比べてわずかに減少し、HHV(daf)については変化が認められなかった。

原料と残存固形物の van Krevelen diagram を Fig. 2.9 に示す。このダイアグラムはある物質の炭素に対する水素ならびに酸素の原子比をそれぞれ O/C と H/C で表している。水素と酸素含有率が高いバイオマスは右上にプロットされるのに対し、それらが少ない石炭 (Coal) や無煙炭 (Anthracite) は左下へとプロットされる。また、水素と炭素含有率が高い物質ほど左上へとプロットされ、そのような物質は HHV が大きくなる傾向にある。一般にバイオマスが半炭化を経ると、水素と酸素原子の除去が進む (O/C および H/C は減少する) ため、半炭化物は左下へとプロットされる。

原料である乳牛ふんは低温酸化プロセスを経ることで左下へとプロットが移動した。しかし、残存固形物は石炭と同様の元素組成になるまでの品質向上は見られず、泥炭 (Peat) と似た物質へ改質されるにとどまった。

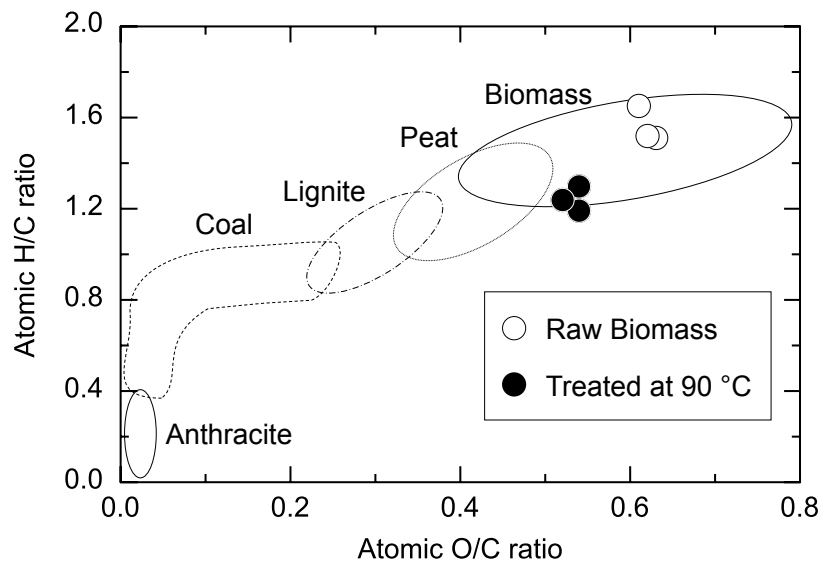


Fig 2.9 van Krevelen diagram of raw and treated manure at 90 °C.

2.4 考察

2.4.1 低温酸化プロセスによるバイオマスの乾燥と分解

有酸素雰囲気下で乳牛ふんを 90 °C で加熱すると、乳牛ふんの乾燥と分解が同時に進行し、最終的に黒色の乾燥固形物が得られた。一方で、窒素雰囲気下で行われた実験では単に乾燥のみが進み、乳牛ふんの外観にほとんど変化は見られず、顕著な分解も起きなかった。このことから 90 °C という低い温度ではバイオマスは熱的にほとんど分解されず、酸化的プロセスにより分解されていくことが明らかとなった。また、この酸化分解がバイオマスの乾燥終了と同時に停止したことを考慮すると、材料中に含まれる水分がプロセスに大きく影響したと考えられる。特に材料が限界含水率に達した時に、酸素消費速度および CO、CO₂ 発生速度が最大値を示したことから、酸化分解は限界含水率付近の水分状態で最も進むことが示された。これは乾燥が進むにつれて、バイオマスを覆う水膜の厚さが薄くなっていき、より酸素分子がバイオマス表面に吸着しやすくなったためと解釈できる。そして、さらに乾燥が進みバイオマス表面が乾燥すると、酸素分子の化学吸着が起きなくなるため酸化分解が停止したと考えられる。

反応で生じた凝縮液中には酢酸をはじめ、様々な VFAs が含まれていた。分解生成物に VFAs が含まれていたことは、バイオマスが酸化的分解を受けていたことを示すだけでなく、酸加水分解も受けていた可能性を意味する。VFAs は水中で水素イオンを放出すると考えられ、特に酢酸などはその傾向が大きい。実際に実験開始 14 日目以降では、凝縮液中の pH が 3 もしくはそれを下回っているように、バイオマスを覆う水分の酸性度は高かったと予想される。また、バイオマスの成分であるヘミセルロースやリグニンは 90 °C で酸加水分解されることが知られている (González et al., 1986; Silverstein et al., 2007)。これらのことから、バイオマスは酸化的分解だけでなく、その過程で発生した VFAs の作用によって、酸加水分解も受けている可能性が極めて高いと推察された。

第2章 低温酸化プロセスによるバイオマスの改質ならびに安定化

以上のことから、有酸素雰囲気下でバイオマスを 90 °C で加熱した時の分解メカニズムは次のようにまとめられる (Fig. 2.10)。

1. 外部から供給された酸素はバイオマス表面にある水膜の助けにより、バイオマスへと化学吸着する (この時、バイオマス表面が乾燥していると酸素とバイオマスとの間に物理的吸着は起きるが、吸着力が弱く化学反応には至らない)
2. 酸素が吸着したスポットでは酸素と水の働きでバイオマスが不安定な中間体へと変化する
3. 中間体が CO, CO₂, H₂O そして VFAs へと分解される (同時にバイオマスから酸素原子も取り除かれる)
4. VFAs から放出される水素イオンの働きによって酸加水分解も進行する

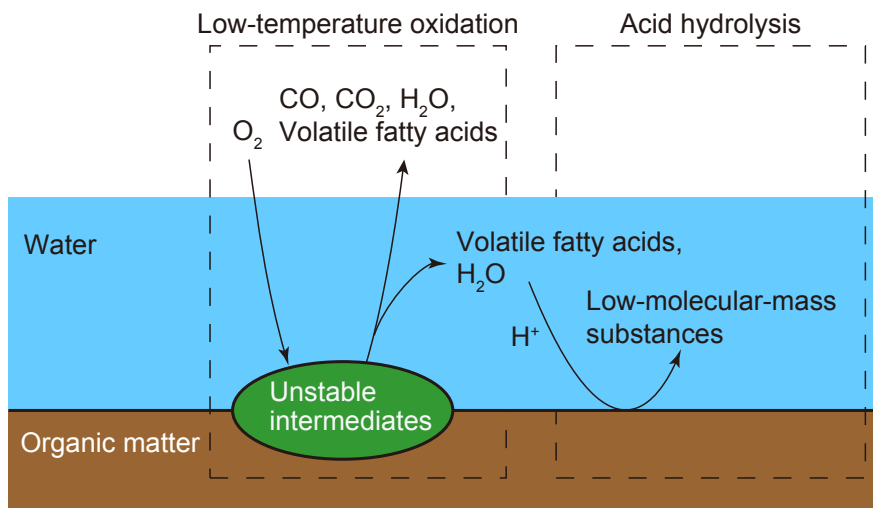


Fig. 2.10 Biomass decomposition caused by low-temperature oxidation at 90 °C.

2.4.2 提案プロセスと乾式半炭化の比較

これまでの結果および考察から、当初想定したとおり、有酸素雰囲気下でバイオマスを 100 °C 付近の温度で加熱することで、LTO さらには酸加水分解反応によるバイオマスの分解を引き起こし、それと同時に乾燥プロセスも進めることに成功したと言える。特に、100 °C 以下のバイオマス分解においても二酸化炭素、水、酢酸が主な分解生成物としてバイオマスから放出される事実は重要である。これらの成分は熱分解を主反応とする乾式半炭化においても放出されることが報告されている (Bates and Ghoniem, 2012; Peduzzi et al., 2014)。特に、酢酸は一般的な炭化においても木酢液などの主成分として生成することが知られている。つまり、たとえ 100 °C 以下という低い温度域であっても、水分と酸素の助けを借りることによって、バイオマスは従来の乾式半炭化（もしくはさらに高温域で行われる炭化）と同様の分解プロセスを経ることができるとを意味している。また LTO を利用したバイオマス分解において、材料中の水分は極めて重要な役割を担っていることが確認された。これは乾式半炭化では不要とされてきた水分がむしろ、100 °C 以下でのバイオマス分解に必要な不可欠な存在であるという、これまでの熱化学的変換技術の知見を大きく拡張するものと考えられる。したがって、これまで乾式半炭化には不向きとされてきた高水分廃棄物系バイオマスであったとしても、ここで提案された 100 °C 以下での酸化的分解プロセスを適用することは十分に可能と考えられる。

2.4.3 低温酸化プロセスによる乳牛ふんの組成変化

低温酸化プロセスを経て得られた残存固形物の元素組成や HHV の結果を見ると、炭素含有率や HHV(db)の目立った増加は見られず、品質面においては当初想定したほどの向上は確認できなかった。この要因として、LTO によるバイオマスの分解において、炭素の損失に対し、酸素の除去が十分に進まなかったことが挙げられる。炭素と酸素元素の減少率を比較すると、酸素元素の減少率の方が大きく、プロセス自体は炭化の方向に向かっているものの、酸素元素の除去は残存固形物の品質を顕著に向上させるほど進まなかったと言わざるを得ない。これはやはり、プロセス自体が低温で行われていることや、酸化的にバイオマス分解を進めていることと深く関係していると考え

られる。こうしたことから、本実験では低温酸化プロセスを用いて乳牛ふんから炭素含有率の高い固形物を作成するまでには至らず、泥炭に似た物質へとわずかに改質されるにとどまったと判断される。

2.4.4 微生物によるバイオマス分解の可能性

水分を含んだバイオマスは好気性微生物によって酸化的に分解される。いわゆる堆肥化反応である。本実験系で見られたバイオマス分解についても、微生物の関与が可能性として挙げられるが、それは極めて低いと考えられる。本実験系ではあらかじめ微生物の関与を排除するため、未滅菌の乳牛ふんのほかに、滅菌済みの乳牛ふんも用意し、同様の実験を行なっている。その結果、滅菌操作の有無にかかわらず、得られた結果は同じであった。つまり提案手法は微生物が関与せずとも達成される。さらに微生物は以下に記述した温度、含水率、pHの制約を受けることから、本実験系でのバイオマス分解を微生物反応で説明するのは難しいと考えられる。

温度

微生物の活性は熱耐性のある高温菌であっても 63 °C を超えると急激に低下する (Bernal et al., 2009)。実際、堆肥化が起きている堆積物の内部温度は 75 °C まで昇温するが、90 °C を超えることはほとんどない。つまり、90 °C という温度では熱耐性のある高温菌であってもその活性を維持するのは難しいと考えられる。

含水率

バイオマスの水分量は微生物活性に大きく影響を及ぼす。一般にバイオマスが 35%wb 以下の水分状態になると微生物の活性が低下し (Haug, 1993; Yang et al., 2014)、それに伴いバイオマス分解も停止する。本実験系では、各ガス種の発生速度ならびに消費速度の最大値はバイオマスが限界含水率 (約 12%wb) を迎えた時に観察された。この結果を好気性微生物の呼吸によるものと説明するは無理があるように思われる。

pH

堆肥化反応の最適 pH は 5.5–8.0 であることが報告されている (de Bertoldi et al., 1983)。堆肥化反応が開始されると pH の低下は見られるものの、pH が 5 を下回ることはほとんどない (de Bertoldi et al., 1983; Saludes et al., 2008, 2007; Tiquia et al., 1998)。それに対し、本実験系で捕集された凝縮液の pH は 3 を下回るほどの強酸性である。したがって、堆肥化反応とは別の反応が生じていたと考えるのが自然である。

以上のように本実験系の加熱温度や水分条件、さらには得られた結果を、一般的に起こり得る堆肥化反応と比較しながら考察すると、本実験系でのバイオマス分解は微生物反応ではなく化学反応によって生じていると考えるのが妥当である。

2.4.5 提案手法の実現可能性

ここで検討している 100 °C 以下でのバイオ炭製造を目指す方法論は、確かに廃棄物系バイオマスを炭の方向へとその組成を近づけることができるものの、得られる残存固形物の品質を十分に向上させるまでには至らなかった。その他にも、プロセスに要する期間の長さも課題として挙げられる。本実験では、乳牛ふんの分解および乾燥プロセスが終了するのにおよそ 1 ヶ月かかっており、これは一般的な熱化学的変換プロセスに比べて著しく長い期間である。このようにプロセスが長期化した主要因は乾燥に日数を要したためである。本実験では LTO によるバイオマス分解を進めるため、通気量を意図的に小さく設定し、乾燥がゆっくりと進むように行われた。したがって、通気量を検討し直すことで乾燥プロセスの短縮化が期待できる。しかしながら、乾燥プロセスを早め過ぎると LTO によるバイオマス分解が不十分になり、バイオマスの改質化が達成されないことが懸念される。以上のことを考慮すると、提案した手法を一般的な半炭化技術に匹敵するプロセス時間（数十分から数時間）で実現するのは極めて難しいと予想される。

このように低温酸化プロセスによるバイオ炭製造技術を進めていく方法論には、まだ改良点が多く残されているものの、現時点ではこの方法論が廃棄物系バイオマスのエネルギー化を進める中心的な役割を担っていくとは考えにくい。しかしながら、高水分の廃棄物系バイオマスを取り扱いやすい固形物へと安定化させることを目的とし

た場合、提案した方法論を適用させることは十分に可能であると考えられる。例えば、米国の製造業界では 230 °C 以下の廃熱が排出されているものの、この廃熱は半炭化を行うには不十分な熱源である (Johnson et al., 2008)。その一方で、提案手法を達成するには十分な熱源であり、長期間安定して排出される点も提案手法にとって都合が良い。このように、上手く廃熱を利用することができれば、バイオマスを投入エネルギーなしで泥炭に似た物質へと改質し安定化させることが可能となる。

最後に最終生産物の衛生面について述べる。下水汚泥や家畜排せつ物などの廃棄物系バイオマスは病原性微生物を含むことがあるため、そのような病原体の不活性化がプロセスに求められる。一般にバイオマスの衛生化はバイオマスのある温度、一定期間さらすことで達成される（例えば、55–65 °C の温度域を 1–3 日間維持すれば病原微生物は不活性化される (de Bertoldi et al., 1988)）。さらに、すべての微生物増殖は 25% wb 以下で鈍くなりやがて停滞するため、バイオマスの含水率を下げることも有効である (de Bertoldi et al., 1988)。提案手法ではこのような規格よりもはるかに高い温度、かつ長期間かけてバイオマスの分解および十分な乾燥を進めているため、得られる固形物は衛生的に安全なものであると考えられる。

2.5 まとめ

本章では「有酸素雰囲気下のもと 100 °C 付近の温度で湿潤バイオマスを加熱することで、乾燥と同時に LTO によるバイオマス分解が進み、これにより炭素含有率の高い固形物（バイオ炭）へと変換される」という仮説について検証した。乳牛ふんに空気を供給しながら 90 °C で加熱すると、乾燥プロセスと同時に LTO によるバイオマス分解が進むことを確認した。作成された最終産物の元素組成比を調べた結果、石炭には及ばないものの、その組成比は泥炭と似た物質にまでは改質されることを明らかにした。

第3章 低温酸化プロセスにおける操作変数の影響

低温酸化プロセスによるバイオマスの改質化および安定化を進める場合、それが適用可能なバイオマス状態ならびに操作条件を把握しておくことが望ましい。ここではバイオマスの初期含水率や加熱温度、さらには雰囲気圧力を操作し、それぞれの操作パラメータがプロセスにおよぼす影響について調べた。

3.1 初期含水率

3.1.1 はじめに

バイオマス中の水分は LTO を進める上では欠かせないものである。そこで、LTO によるバイオマス分解が進む初期含水率の範囲について検討した。特に水分調整をしていない乳牛ふんの含水率は 80%wb を越えるため、材料への安定した酸素供給が阻害され、LTO によるバイオマス分解が進まないことも懸念される。ここでは、そのような酸素供給の難しい状態の乳牛ふんにおいても、低温酸化プロセスが適用可能かについて検討した。また、最低含水率についても検討することで、提案手法が適用可能な初期含水率を明らかにすることを目的とした。

3.1.2 実験方法

未滅菌の乳牛ふんを初期含水率 30.2, 39.2, 63.3, 79.2%wb に調整したものをを用い、それぞれの試験区を MC30%, MC40%, MC60%, MC80%と表記した。なお、乾物量 (Dry matter, DM) は全ての試験区で 80 g-DM に統一し、MC60%試験区は第2章と同一のデータを用いた。通気量と加熱温度は第2章と同じく $0.025 \text{ L min}^{-1} \text{ kg-AFS}^{-1}$, $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で実験を行なった。

3.1.3 結果および考察

各初期含水率における固形物ならびに水分減少曲線を Fig. 3.1 に示す。MC30%を除く全ての試験区で固形物減少が観察された。初期含水率が高くなるほどプロセスに要

第3章 低温酸化プロセスにおける操作変数の影響

する期間は長くなり、その分だけバイオマスの固形物収率も減少する傾向が見られた。酸素消費ならびに CO₂ 発生速度についても固形物減少と同様の傾向を示した (Fig. 3.2)。すなわち MC30%を除き、バイオマスが限界含水率状態に到達した時、酸素消費と CO₂ 発生速度が最大値を示すことを確認した。

得られた結果から、初期含水率が 40–80%wb の範囲内であれば LTO によるバイオマス分解が進むことを確認した。特に MC80%の乳牛ふんにおいても安定したバイオマス分解を進めることができた点は、高水分材料を管理していく上でも大きな利点となる。

一方、MC30%においても実験開始直後にはガスの発生が見られたことから、短期間ではあるが LTO は起きていたと考えられる。しかし、LTO による十分なバイオマス分解が始まる前に乾燥プロセスが終了したため、他の試験区で見られたようなバイオマス分解が起きることはなかった。バイオマスの乾燥速度は加熱温度や通気量、そして試料の物理性（形状、粒径、かさ密度など）に影響される。そのため、そのような条件が変われば 40%wb 以下でもバイオマス分解を進めることができる可能性は十分にあると推察される。

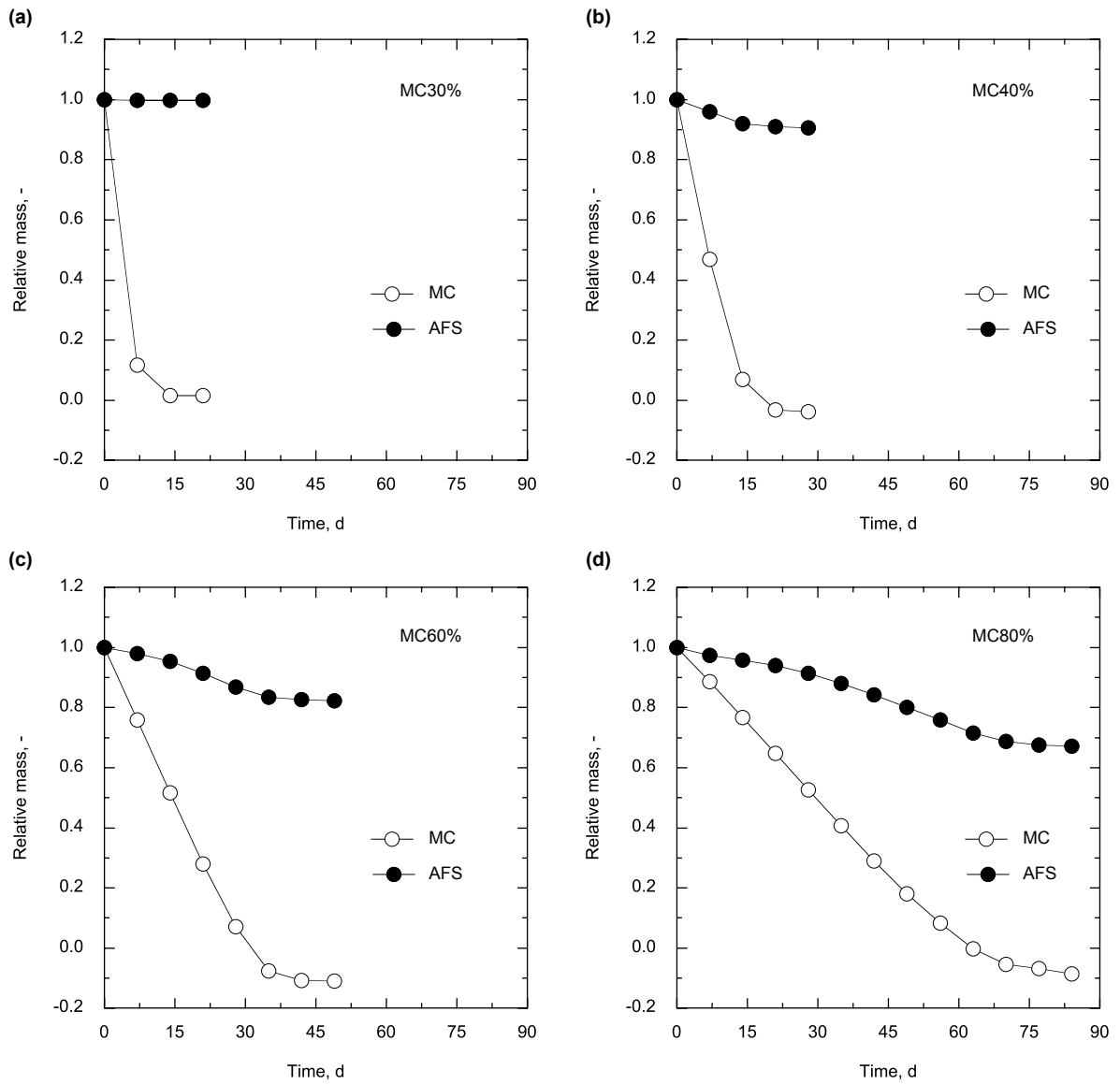


Fig. 3.1 Solid and moisture reduction curves at initial moisture contents of 30.2, 39.2, 63.3, and 79.2%wb, respectively.

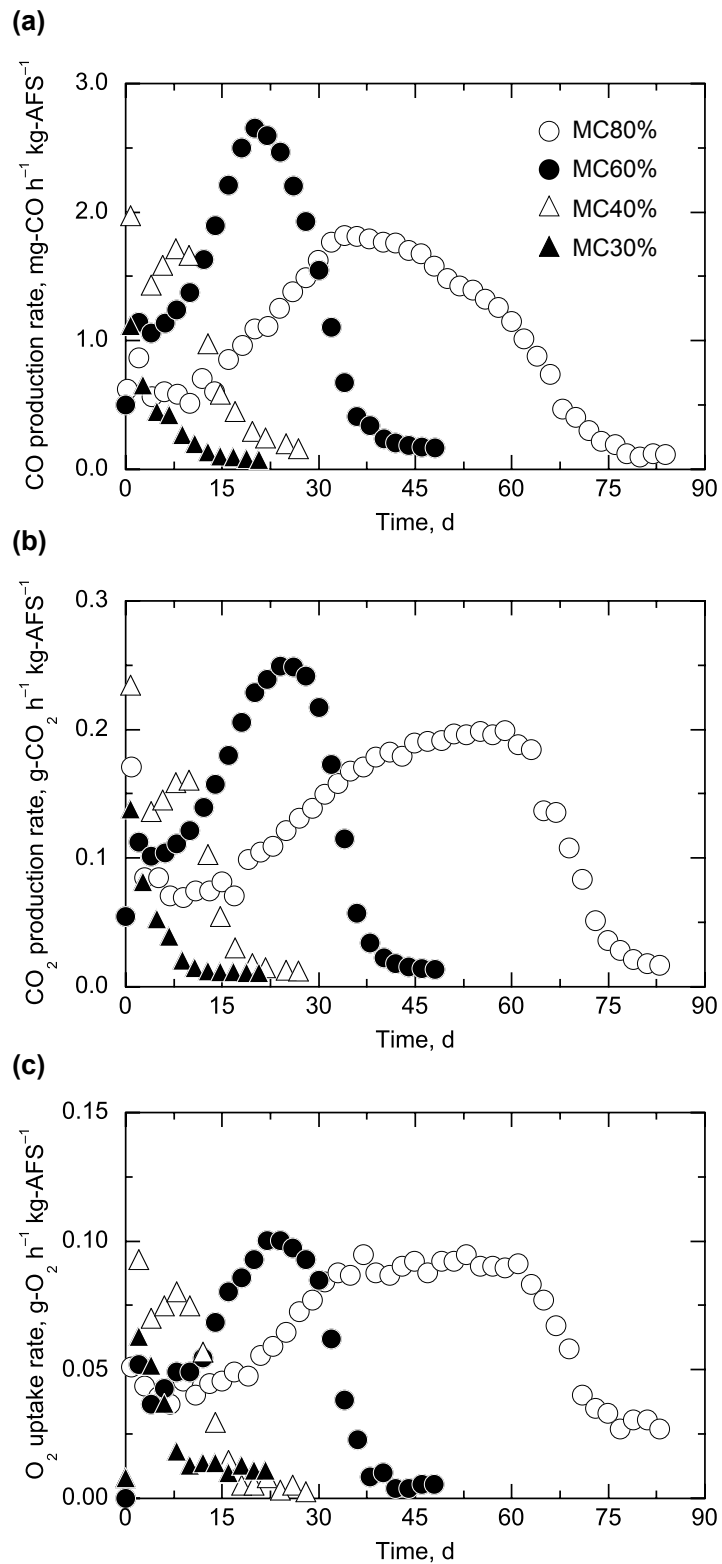


Fig. 3.2 CO and CO₂ production rate and O₂ uptake rate at initial moisture contents of 30.2, 39.2, 63.3, and 79.2%wb, respectively.

3.2 加熱温度

3.2.1 はじめに

第2章では加熱温度 90 °C で LTO によるバイオマスの安定化を進めた。加熱温度はプロセスの速度を決定する重要な操作変数である。それと同時にその温度が低いほど、提案手法を多くの場面で適用できることが期待される。そこでバイオマスを 70–90 °C の温度範囲で加熱し、低温酸化プロセスにおける加熱温度の影響について調べた。

3.2.2 方法

含水率約 60%wb の滅菌済み乳牛ふん (200 g-wet mass) を用いて実験を行なった。加熱温度は 70, 80, 90 °C の3水準で加熱し、通気量は $0.025 \text{ L min}^{-1} \text{ kg-AFS}^{-1}$ で実験を行なった。なお 90 °C は第2章と同一のデータを用いた。

3.2.3 結果および考察

各温度で加熱した時の固形物ならびに水分減少曲線を Fig. 3.3 に示す。80 °C 試験区は 90 °C 試験区と同様の減少曲線を描いた。ただし、80 °C ではプロセスの完了に約 120 日間かかり、90 °C に比べて 2 倍以上の期間が必要であった。その一方で、70 °C は他の試験区とは異なる挙動を示した。すなわち、バイオマス分解は実験開始から約 1 ヶ月までの間で最も顕著に行われており、それ以降の期間では十分な水分量があるにも関わらず、分解はほとんど進まなかった。

反応中の酸素消費速度と CO₂ 発生速度を Fig. 3.4 に示す。ガス分析の結果も先ほどと同様、80 °C と 90 °C は同じ傾向を示したのに対し、70 °C 試験区では異なる挙動を示した。70 °C 試験区では、実験開始直後から最大発生速度である $0.5 \text{ g-CO}_2 \text{ h}^{-1} \text{ kg-AFS}^{-1}$ の速度で CO₂ 発生が見られた。その後、目立った CO₂ 発生が起きることなく反応は終了した。CO₂ の最大発生速度は 80 °C 試験区と 90 °C 試験区を大きく上回る結果であった (80 °C: $0.20 \text{ g-CO}_2 \text{ h}^{-1} \text{ kg-AFS}^{-1}$; 90 °C: $0.20 \text{ g-CO}_2 \text{ h}^{-1} \text{ kg-AFS}^{-1}$)。

70 °C 試験区における pH の推移を Fig. 3.5 に示す。全期間を通じて pH は 7.5 以上を維持し、実験終了時の pH は 9 程度であった。これは pH が 3 を下回るような推移を示

第3章 低温酸化プロセスにおける操作変数の影響

した 90 °C 試験区とは異なる結果であった。

以上の結果から低温酸化プロセスは加熱温度の影響を大きく受けることを確認した。乳牛ふんを 80 °C で加熱した場合、90 °C と同じように乾燥プロセスと LTO によるバイオマス分解が同時に進行した。ただし、プロセスに要する期間は 90 °C に比べて長くなった。これは加熱温度が低くなることにより、乾燥速度が小さくなったためと考えられる。

一方で、乳牛ふんが 70 °C で加熱された場合、80 °C および 90 °C 試験区とは異なる挙動を示した。すなわち、バイオマス分解は実験開始から約 1 ヶ月までの間にそのほとんどが完了していた。その時点での水分量に着目すると、LTO が進むには十分量の水分がバイオマスに残っていた。それにも関わらず、バイオマスの分解が停止したのは、実験中に観察されたバイオマス分解は低温酸化プロセスによるものではないことを意味している。実際に、酸素消費や CO₂ 発生、そして pH の結果は低温酸化プロセスでは見られないような傾向であった。

これらのことから 70 °C 試験区では微生物反応（堆肥化）が支配的に進んでいたと考えるのが妥当である。特に pH が弱アルカリ側を推移していたのは堆肥化によく見られる現象であり、LTO によるバイオマス分解が主反応でないことを示す間接的な証拠と言える。なお、本実験では微生物の関与を排除するため滅菌済みの乳牛ふんを用いて実験を行った。それにも関わらず、不完全な滅菌や外部からの微生物の混入などの理由により、堆肥化が起きたと考えられる。

本実験では 70 °C で LTO が進むことを確認できなかったが、理論的には 70 °C であっても LTO は生じると考えられる。ただし実際の現場において、加熱温度 70 °C で LTO のみによるバイオマス分解ならびに安定化を進めるのは極めて難しく、かつ現実的ではない。これは現場で発生する原料バイオマスにはすでに微生物が存在しており、本プロセスを進めるためだけに滅菌操作し、微生物を不活性化させる利点はほとんどないためである。

以上のことから LTO によるバイオマス分解が適用な最低温度は 70–80 °C に存在し、最低でも 80 °C 以上であれば確実に低温酸化プロセスによるバイオマスの安定化が達成されることが明らかとなった。

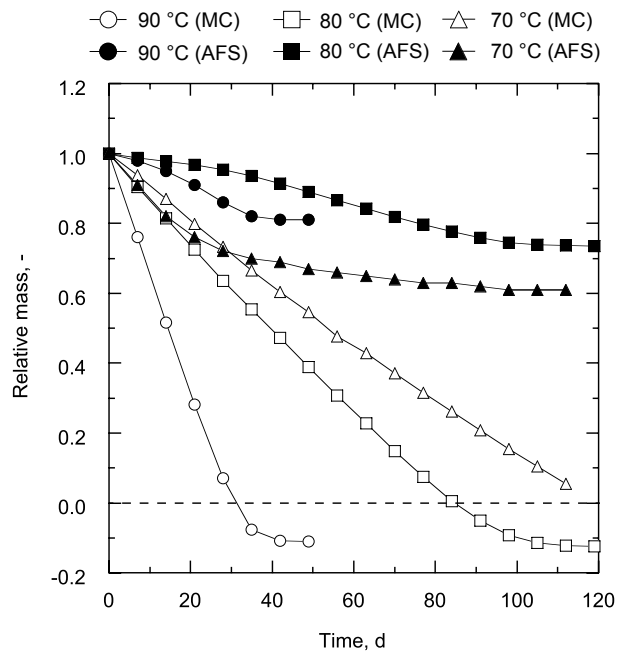


Fig. 3.3 Solid and moisture reduction curves heated at 70, 80, and 90 °C, respectively.

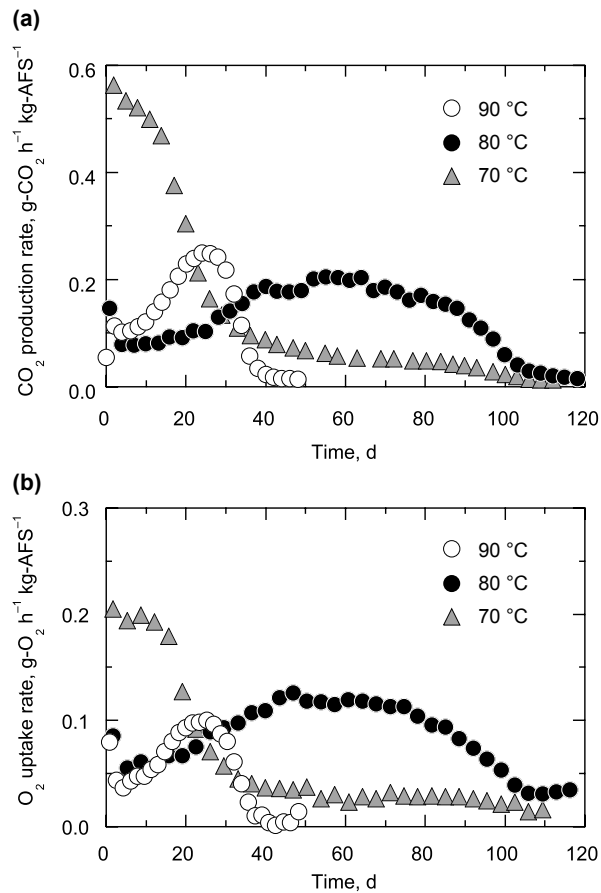


Fig. 3.4 CO₂ production rate and O₂ uptake rate heated at 70, 80, and 90 °C.

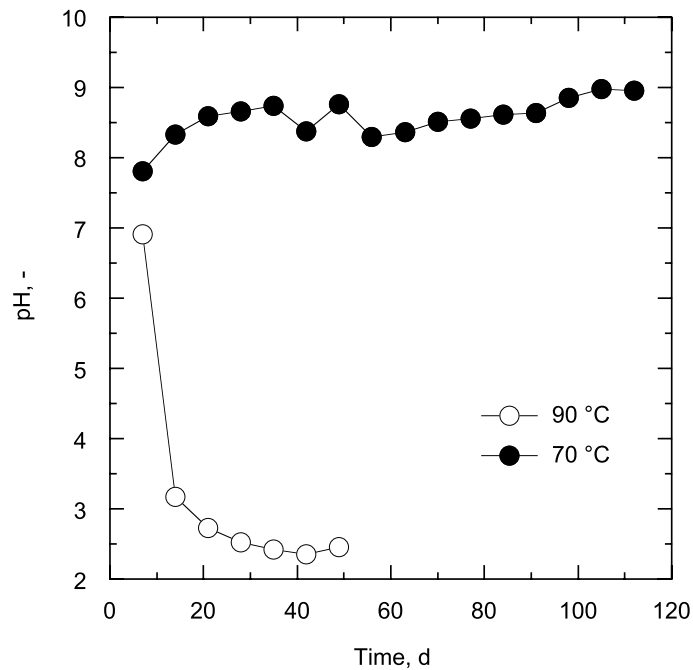


Fig. 3.5 pH values for condensate liquid heated at 70 °C.

3.3 雰囲気圧力

3.3.1 はじめに

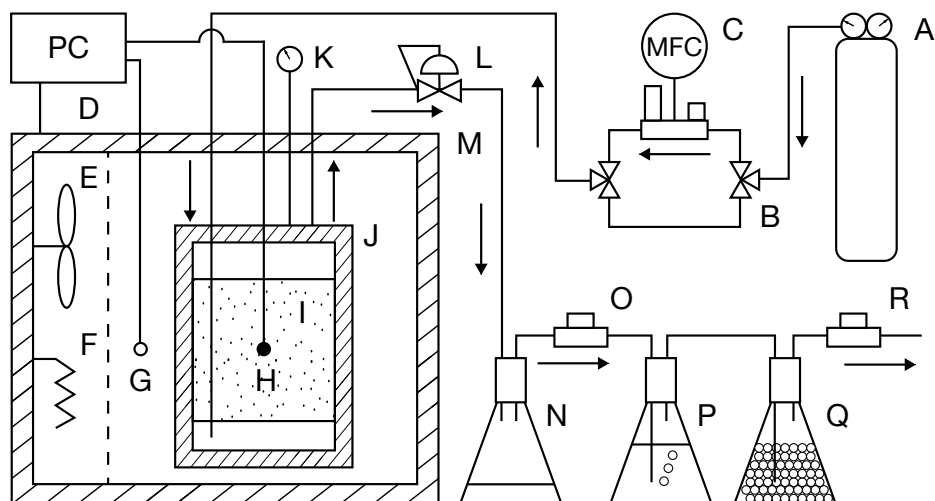
低温酸化プロセスによるバイオマスの安定化における課題の一つとして、残存固形物の品質（HHV や炭素含有率）が十分に向上しない点が挙げられた。これは第2章でも述べたとおり、バイオマスからの酸素除去が十分に進まなかったためと考えられた。しかしながら、プロセス自体は炭化の方向に向かっていることが確認されたことから、この分解反応を促進させることができれば、さらなる酸素の除去が進み、より良質な固形物が得られると期待できる。

反応を促進させる方法として加熱温度を上げることが最も簡単な選択肢として考えられる。しかし、ここでは可能な限り低い温度域でのバイオ炭製造を念頭に開発を進めていることから、加熱温度を上げることは選択肢から外した。このような状況から、本実験では加圧環境に着目した。加圧環境を用いることで、バイオマスを覆う水膜の中に存在する酸素量、すなわち溶存酸素量を増加させることができ、これにより LTO

によるバイオマス分解が促進されると予想される。そこで、異なる雰囲気圧力を用意し、その環境下でバイオマス分解を進め、低温酸化プロセスにおける雰囲気圧力の影響について調べることを目的とした。

3.3.2 方法

含水率約 60%wb の未滅菌状態の乳牛ふん (200 g-wet mass) を用いた。加圧環境を用意するため、Fig. 3.6 に示すようなシステムを構成した。反応容器をオープンに設置し、空気ボンベとマスフローコントローラ (F-201CV Series, Bronkhorst) を用いて容器底部から通気した。容器内の圧力は背圧レギュレータ (BP-3 Series, Go Regulator) を用いて 0.3, 1.0 MPa (ゲージ圧力はそれぞれ 0.2, 0.9 MPa) の 2 水準で設定し、加熱温度は 90 °C 一定とした。通気量は $0.2 \text{ L min}^{-1} \text{ kg-AFS}^{-1}$ で行った。これは加圧環境下では反応速度が増加し、第 2 章の実験で行った $0.025 \text{ L min}^{-1} \text{ kg-AFS}^{-1}$ では酸素供給が間に合わなかったためである。なお以下の結果では、第 2 章で得られたデータについても掲載し、それを大気圧環境 (0.1 MPa) とした。



A: air cylinder; B: 3-way ball valve; C: mass flow controller; D: PC;
 E: fan; F: heater; G: oven temperature; H: sample temperature;
 I: sample; J: reactor; K: pressure gauge; L: back pressure regulator;
 M: oven; N: liquid collection; O: gas sampling port; P: ammonia trap;
 Q: silica gel; R: oxygen sensor

Fig. 3.6 Schematic of the experimental system

3.3.3 結果および考察

各雰囲気圧力における固形物減少曲線を Fig. 3.7 に示す。バイオマスの分解挙動は雰囲気圧力の影響を受け、雰囲気圧力が高まるほど分解速度が大きくなり、さらには固形物収率も低くなる傾向が得られた。実際に有機物分解率を計算すると、雰囲気圧力が高くなるにつれて分解率も高くなり、バイオマスの分解が促進されていることを確認した (Table 3.1)。反応中の CO, CO₂ 発生速度ならびに酸素消費速度を Fig. 3.8 に示す。雰囲気圧力が高くなるにつれて、ガスの発生速度が最大を迎える日数は短くなり、かつその最大値は大きくなる傾向にあった。

実験終了後に回収された残存固形物の外観と物理化学的性質を Fig. 3.9 および Table 3.1 に示す。加圧環境のプロセスで得られた残存固形物の色は原料に近い黄土色であり、大気圧環境下 (対照区) で作成されたものと比べ大きく異なっていた。実験終了時の含水率は雰囲気圧力によって異なり、0.1 MPa または 0.3 MPa で行なわれた場合、含水率は 2.0%wb 以下であった一方で、1.0 MPa ではほとんど乾燥が進まず、最終産物の含水率は 51.3%wb であった。元素分析の結果を見ると、雰囲気圧力が高くなるほど、残存固形物の炭素含有率が低くなる傾向が認められた。実際に炭素元素の減少率を計算してみると、雰囲気圧力が高まるにつれて炭素の減少率が大きくなることを確認した (Fig. 3.10)。注目すべきは酸素元素の減少率は炭素と逆の傾向を示した点にある。これは雰囲気圧力が高くなるほど酸素の除去は進みづらくなることを意味している。残存固形物の van Krevelen diagram を Fig. 3.11 に示す。第2章でも述べたように大気圧環境では H/C 比および O/C 比の値が減少し、石炭の方向へと組成が近づく、すなわち石炭化が進んだ。これに対し、雰囲気圧力が高くなると、O/C 比の減少傾向はほとんど認められず、むしろ雰囲気圧力 1.0 MPa では O/C 比が上昇し、原料の組成は石炭化とは逆の方向へと変化していったことが明らかとなった。

これらの結果をまとめると、雰囲気圧力はプロセスに大きく影響し、圧力が高くなるほどバイオマス分解が促進されることを確認した。しかし、バイオマス分解の詳細は当初期待していたようなものではなく、雰囲気圧力が高くなるほど炭素の損失が大きくなるとともに酸素の除去は抑制される傾向が認められた。また、雰囲気圧力はバイオマスの乾燥プロセスにも影響を及ぼすことが分かった。雰囲気圧力 0.3 MPa で行

第3章 低温酸化プロセスにおける操作変数の影響

われた実験では乾燥が十分に進んだのに対し、雰囲気圧力 1.0 MPa ではバイオマスの乾燥がほとんど進まないことを確認した。これは加圧操作により、水の沸点が上昇したためと考えられる（水分の沸点は 0.3 MPa では約 134 °C、1.0 MPa では約 180 °C まで上昇する）。このことから、100 °C 以下のような低い温度で加熱を行う場合、高い圧力をかけすぎるとバイオマスの乾燥が進みづらくなり、バイオマスの分解と乾燥を同時に進めることが困難になる可能性があることに留意する必要がある。

本実験では加圧環境を用いることで低温酸化プロセスによるバイオマスの分解を促進し、より高品質なバイオ炭を作成することを目指し行われた。実験の結果、加圧操作はバイオマス分解を促進するものの、雰囲気圧力が高くなるにつれて炭素損失の割合が大きくなり、それと同時に酸素除去は抑制される傾向が認められた。このため、得られた残存固形物の品質は大気圧環境で作成されたものに比べて劣っていた。また、加熱温度 90 °C、雰囲気圧力 1.0 MPa の条件ではバイオマスの乾燥プロセスがほとんど進まないことも確認した。このようなことから、加圧操作は低温酸化プロセスによるバイオマス分解を促進するものの、バイオマスの品質向上には寄与しないことが明らかになった。したがって、100 °C 以下での低温酸化プロセスによるバイオマスの改質ならびに安定化を進めるには、大気圧環境で進めるのが適していると結論づけられた。

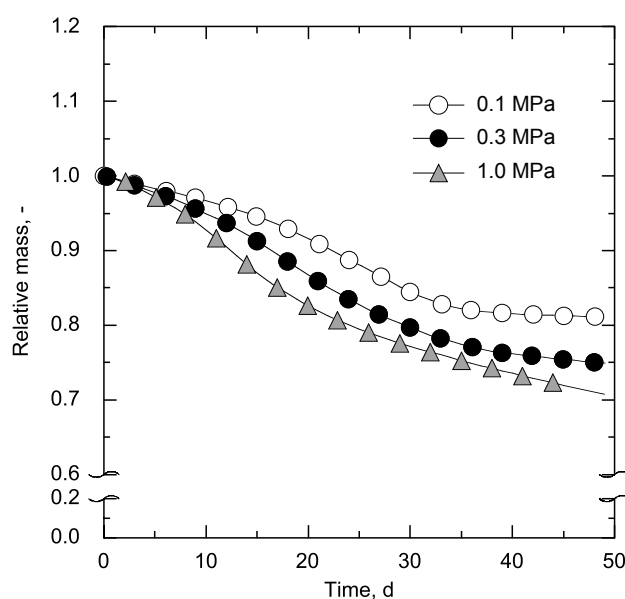


Fig. 3.7 Solid reduction curves at 0.1, 0.3, and 1.0 MPa.

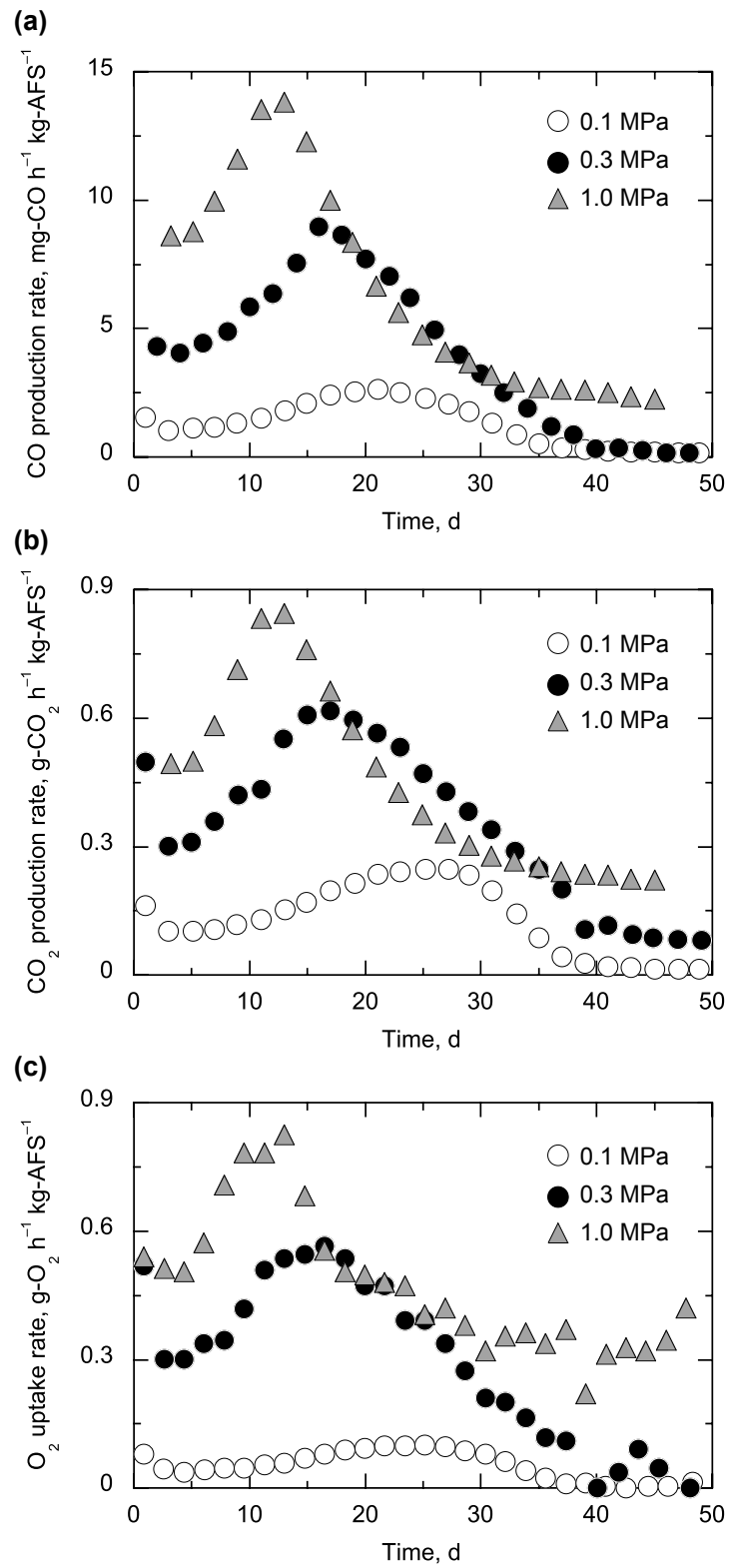


Fig. 3.8 CO and CO_2 production rate and oxygen uptake rate at 0.1, 0.3 and 1.0 MPa.

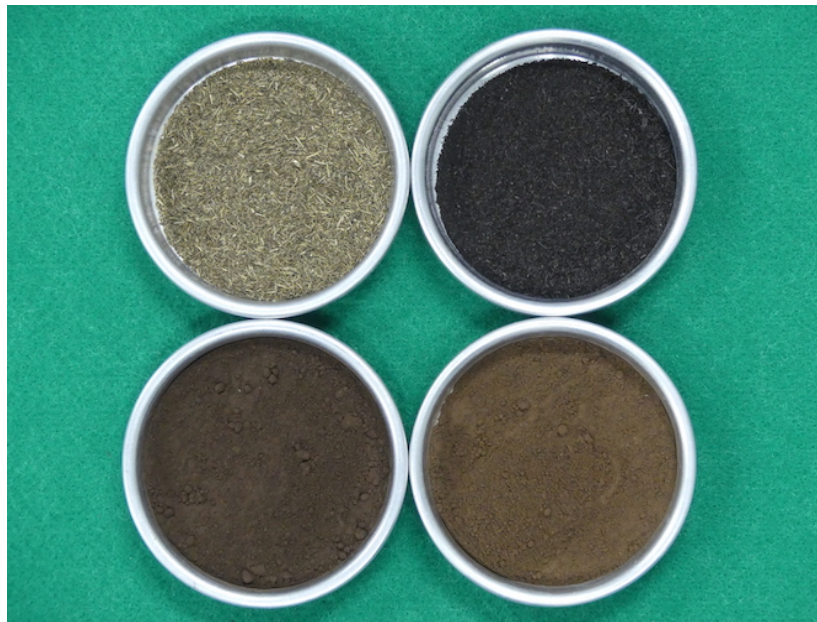


Fig. 3.9 Appearances of raw dairy manure (top left), the manure prepared at 0.1 MPa (top right), 0.3 MPa (bottom left), and 1.0 MPa (bottom right). All samples were dried before photographs were taken to eliminate the effect of water on the color.

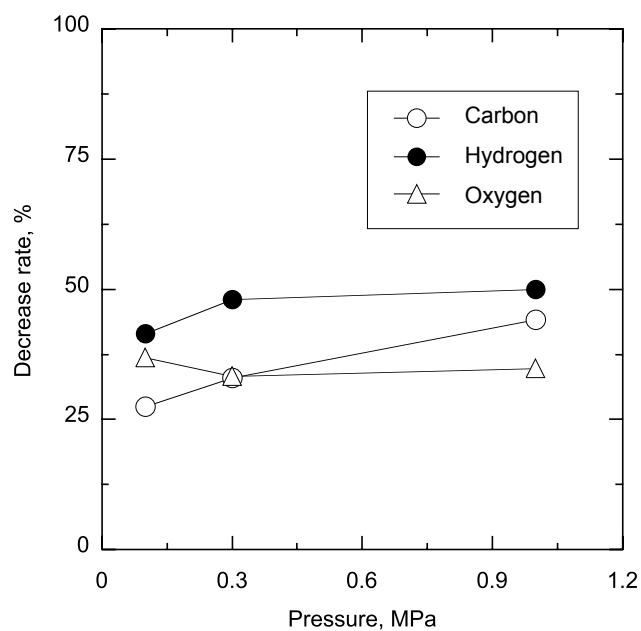


Fig. 3.10 Decrease rates of carbon, hydrogen, and oxygen at different pressure environments

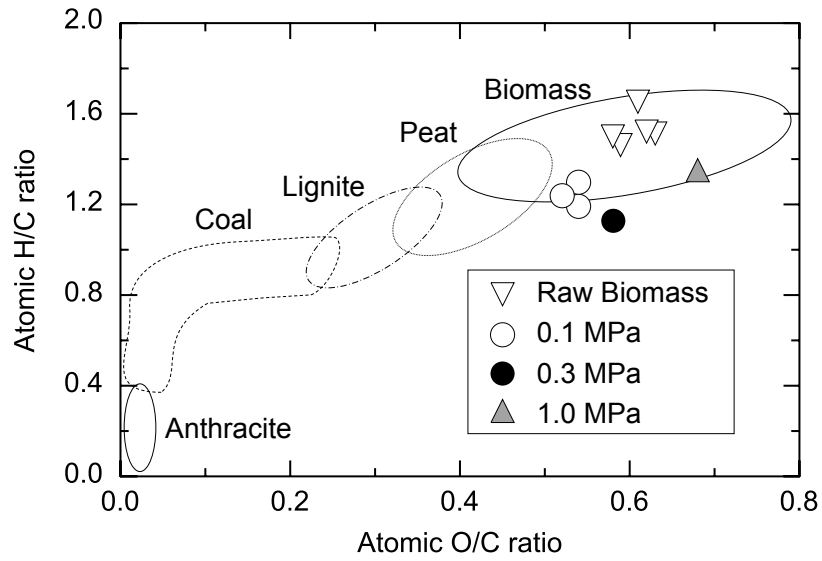


Fig. 3.11 van Krevelen diagram of raw and treated manure prepared at 0.1, 0.3, and 1.0 MPa.

Table 3.1

Physicochemical properties of raw and treated manures at 0.1, 0.3, and 1.0 MPa.

	Pressure, MPa	MC, %wb	Elemental analysis, %daf				Ash, %db	DR, %	SY, %	
			C	H	N	O*			db	daf
Initial	0.1	63.3	50.1	6.4	2.6	40.9	13.4			
Final		0.9	52.8	5.5	4.2	37.6	18.4	31.3	84.7 81.1	
Initial	0.3	61.8	51.3	6.2	2.3	40.2	18.4			
Final		1.8	51.5	4.8	3.6	40.1	25.2	33.1	81.8 74.9	
Initial	1.0	62.1	51.1	6.4	3.1	39.4	18.6			
Final		51.3	47.9	5.4	3.6	43.1	27.8	40.5	79.7 70.8	

wb: wet basis; db: dry basis; daf: dry and ash free basis; MC: moisture content; DR: degradation rate; SY: solid yield.

* $O = 100 - C - H - N$

3.4 まとめ

本章では低温酸化プロセスによるバイオマスの安定化を進める上での、操作変数（初期含水率、加熱温度、雰囲気圧力）について検討した。以下にそれぞれについてまとめる。

初期含水率

材料の初期含水率が 40–80%wb の範囲内であれば LTO によるバイオマス分解が進むことを確認した。初期含水率が高くなるほど、乾燥にかかる期間は長くなり、それに伴って固形物収率が低くなる傾向にあった。

加熱温度

LTO によるバイオマス分解が適用可能な最低温度は 70–80 °C に存在し、最低でも 80 °C 以上であれば確実に低温酸化プロセスによるバイオマスの安定化が達成されることを明らかにした。また、加熱温度が低くなるほど、乾燥にかかる期間は長くなり、それに伴って固形物収率が低くなる傾向にあった。なお、加熱温度を 70 °C 付近に設定すると低温酸化プロセスよりも微生物プロセスが支配的に進み、バイオマスは異なる分解プロセスを経る可能性が高いことを確認した。

雰囲気圧力

雰囲気圧力はプロセスに大きく影響し、圧力が高くなるほど炭素損失の度合いが大きくなり、それと同時に酸素除去は抑制される傾向が認められた。このため、得られた残存固形物の品質は大気圧環境で作成されたものに比べて劣っていた。また、加熱温度 90 °C、雰囲気圧力 1.0 MPa の条件ではバイオマスの乾燥プロセスがほとんど進まないことも確認した。このようなことから、加圧操作は低温酸化プロセスによるバイオマス分解を促進するものの、バイオマスの品質向上には寄与しないことが明らかとなった。

第4章 バイオマスの自己昇温反応を用いたバイオ炭製造技術の開発

4.1 はじめに

第2章および第3章で提案してきた100℃以下でのバイオマスの改質ならびに安定化に関する技術は、従来の半炭化技術よりもはるかに低い温度域でプロセスを進めることができる一方で、得られる残存固形物の品質面やプロセスに要する期間を考慮すると改良の余地が残されていたと言える。半炭化技術は熱化学的変換プロセスであるため、温度が最も重要な操作変数であり、プロセスの温度を高くするほど残存固形物の炭素含有率やHHVは増加する傾向にある。しかし、単純に外部から加熱する方式ではバイオ炭の高品質化を目指すほど生産効率は低くなり、持続的なバイオ炭製造を達成し難くなる。

本章ではバイオマスの自己昇温反応を用いたバイオ炭製造技術（以下、自己発熱型半炭化法）の開発に着手した。開発を目指す自己発熱型半炭化法は低温酸化プロセスによりバイオマスを酸化分解し、そこで発生する酸化熱を利用することで、半炭化温度域まで試料温度を昇温させつつ、バイオマスの乾燥と分解を進める。つまり、バイオマスの乾燥と炭化に必要な熱源を原料内部から生み出しているため、高水分材料にも適用しやすいシステムと言える。

自己発熱型半炭化法ではバイオマスの自己昇温反応が低い温度域で始まるほど、プロセスに要するエネルギー量は小さくなると考えられる。一方で、低温度域では、熱発生速度は小さく、さらには蒸発潜熱による熱損失が試料の熱収支に大きく影響するため、安定した自己昇温を誘発するのがより難しくなると予想される。加えて、酸化反応および乾燥のため通気を行う必要があるが、バイオマスの含水率が高くなるほどバイオマスへの酸素供給も阻害されやすい。このような理由から、本章においても、第3章の第3節と同様、加圧環境に着目した。加圧環境ではバイオマス表面の水膜中の溶存酸素量を増加させると同時に、沸点上昇が起きるため低温度域（例えば0.1 MPa, 100℃付近）での水分蒸発の熱損失を防ぐことが期待される。

これまでバイオマスの自己昇温反応を用いた半炭化技術に関する研究報告例はない。そのため、本章では加圧雰囲気下における乳牛ふんの自己昇温開始温度を把握するこ

とに重点を置いた。その後、得られた残存固形物の元素および熱量分析を行い、提案する自己発熱型半炭化法が実現可能な方法論であるかについて議論することを目的とした。

4.2 材料および方法

4.2.1 実験材料

実験材料として乳牛ふんを使用した。実験開始前に試料の含水率と灰分率を測定した。含水率は 105 °C, 24 時間法にて測定し、さらに得られた乾燥試料を 600 °C, 3 時間で強熱分解し残存したものを灰分とした。なお、全有機物率（揮発性有機物量と固定炭素量の和）から灰分率を Ash-free-solid (AFS) とした。各実験, 200 ± 1 g, 63 ± 2%wb の試料を使用した。

4.2.2 自己発熱型半炭化システム

半炭化システムは第3章の第3節で示したものと同一のものを使用した (Fig. 3.6)。容積約 1L のステンレス製耐圧容器を使用した。試料の断熱性を保つため、容器の壁面と底面は空気によって隔たれた二重構造となっている。反応容器をオープンに設置し、空気ポンベとマスフローコントローラ (F-201CV Series, Bronkhorst) を用いて容器底部から通気した。通気量は $0.83 \pm 0.02 \text{ L min}^{-1} \text{ kg-AFS}^{-1}$ ($= 13.9 \pm 0.4 \text{ g-O}_2 \text{ h}^{-1} \text{ kg-AFS}^{-1}$) に設定した。容器内の圧力は背圧レギュレータ (BP-3 Series, Go Regulator) にて 1.0 MPa (ゲージ圧力 0.9 MPa) になるよう調整した。排気中に含まれるガス種の濃度 (O_2 , CO , CO_2) はそれぞれ、酸素センサおよびガスクロマトグラフ (GC-4000, GL Science, Inc.) にて測定した。各種ガス濃度は既往の報告に従い、消費速度または発生速度へと変換した (Saludes et al., 2007)。

4.2.3 自己昇温開始温度の探索

バイオマスの LTO ならびに自己昇温が開始する温度域を調べるため、予熱温度を 4 水準 (80, 85, 90, 100 °C) に設定した。試料の断熱性を確保するため、試料温度が予熱

温度を上回ったのち、オープン内温度が試料温度を 1.5 °C 以内で追従するようにオープンの制御を行った。自己昇温の有無の判断基準として、300 °C までの自己昇温が見られた場合、自己昇温が起きたと判断した。加圧環境の影響を調査するため、大気圧 (0.1 MPa) のもと、予熱温度 100 °C で比較実験を行った。自己昇温反応の実験に関しては、実験精度を保証するため最低 2 回ずつ行った。

4.2.4 半炭化温度の影響

自己昇温開始温度の調査に続き、提案システムが作成されるバイオ炭の物理化学的性質に与える影響を調べるため、3 水準の温度域 (200, 250, 300 °C) で作成されたバイオ炭を用意した。プロセス中、試料温度は上昇し続けるため、試料温度が所定の温度に達した際、減圧し、窒素ガスを供給することで反応を停止させた。試料温度が 300 °C から 200 °C まで下がるのは 20 分程度であった。なお、前項の実験結果から、自己昇温反応を促す予熱温度を 100 °C とし、その他の条件 (試料状態、通気量、圧力) は同一とした。バイオ炭は各温度で 2 回ずつ作成し、得られた物性値は平均値で示した。実測値と平均値の相対誤差は 5.5% 以下であった。

4.2.5 試料の分析方法

元素分析は元素分析装置 (CE-440, Exeter Analytical, Inc.) を用いて測定し、酸素含有率は差分 ($O = 100 - C - H - N$) にて求めた。有機物分解率と各元素の減少率は Ash tracer method に従い算出した (Chen et al., 2012a; Saludes et al., 2007, 2008)。高位発熱量 (Higher heating value, HHV) はボンベ式熱量計 (O. S. K 200, Ogawa Sampling Co. Ltd.) にて測定した。残存固形物収率およびエネルギー収率は以下の計算式にしたがい求めた (Lu et al., 2012)。

$$\text{Solid yield}[\%] = \frac{\text{mass of torrefied biomass} [\text{kg}]}{\text{mass of raw biomass} [\text{kg}]} \times 100 \quad (4.1)$$

$$\text{Energy yield}[\%] = \frac{\text{HHV of torrefied biomass} [\text{MJ/kg}]}{\text{HHV of raw biomass} [\text{MJ/kg}]} \times \text{Solid yield} \quad (4.2)$$

4.3 結果および考察

4.3.1 加圧環境下におけるバイオマスの自己昇温反応

雰囲気圧力 1.0 MPa における乳牛ふんの自己昇温反応を Fig. 4.1 に示す。予熱温度 90 °C 以上を使用した場合、300 °C までの自己昇温が認められた。予熱温度が 85 °C の場合、顕著な温度上昇が 1 度だけ確認されたが、他の 2 度の試験では確認されなかった。一方で、予熱温度 80 °C では、わずかな温度上昇が観察されたものの、乳牛ふんの自己昇温反応は引き起こされなかった。これらの結果から、雰囲気圧力 1.0 MPa において、乳牛ふんの自己昇温反応は予熱温度 85 °C 以上で誘発され、試料温度が 300 °C 以上まで上昇することを確認した。一方、乳牛ふんの自己昇温は予熱温度 85 °C では起きないことがあり、これは自己昇温が誘発される下限温度域が 85–90 °C に存在することを示している。

300 °C までの自己昇温の間に、160–170 °C で 24 時間、目立った水分蒸発および一時的な温度上昇の停滞が見られた。水の沸点が 1.0 MPa で約 180 °C であることを考慮すると、この昇温の停滞は乾燥プロセスに対応していたと考えられる。実際、残存固形物の含水率は 2.0% 未満であり (Table 4.1)、これは提案システムにおいて乾燥が達成されたことを示している。このように、提案した方法論では自己昇温反応の途中で乾燥プロセスも進むことから、予備乾燥またはプロセス終了後の乾燥工程を必要としないことが分かる。

4.3.2 反応中のガス分析

酸素消費ならびに CO, CO₂ の発生速度を Fig. 4.2 に示す。酸素消費速度は温度の上昇に伴い増加した。140 °C 以上の温度域では、消費速度は一定 (13.6 g-O₂ h⁻¹ kg-AFS⁻¹) となり、おおよそ供給速度と同じであった。CO₂ 発生速度も酸素消費速度と同様の傾向を示した。CO₂ 発生速度は 100 °C から 140 °C の間で急激に増加し、140 °C 以上ではおおよそ 15.0 g-CO₂ h⁻¹ kg-AFS⁻¹ であった。酸素消費および CO₂ 発生速度のどちらにおいても 90 °C 付近で小さなピークが観察された。これは微生物プロセスの影響によるものと考えられた。乳牛ふんは予熱段階において中温菌と高温菌の温度域を経ていたこと

から、それに伴い好気性微生物の活性が高まり、結果的に特異的なピークを示したと言える。なお、好気性微生物は 60 °C 付近で最も活性が高まるため、90 °C 付近で酸素消費および CO₂ 発生速度のピークが観察されるのはあまり起こり得ない現象と言える。これに関しては、試料が外部から強制的に加熱されていたこと、さらにはリアクタ内部のガス挙動をセンサで捉えるまでの時間遅れが影響したと考えられる。つまり、予熱段階で好気性微生物は 60 °C 付近で活性が高まったものの、それらのガス挙動がセンサで検出される頃には試料温度が 90 °C まで昇温したことにより、微生物の最適温度とは離れた温度域での特異的なピークを示したと解釈される。CO 発生速度に関しては指数関数的に増加し、300 °C のとき 0.8 g-CO h⁻¹ kg-AFS⁻¹であった。これは高温域で酸素不足状態になっていたことを意味している。

ガス分析の結果から自己昇温反応は 100 °C 以下での酸化反応によって引き起こされていることが明らかとなった。140 °C 以上での酸素消費および CO, CO₂ 発生速度の結果は、その温度以上でのプロセスにおいては不完全な酸化反応が支配的であったことを示していた。それにも関わらず、300 °C までの自己昇温が進んだことから、自己昇温を達成するには十分量の酸素が供給されていたと言える。

4.3.3 予熱温度の影響

予熱温度はプロセス全体の時間に影響した。予熱温度 100 °C を使用した場合、300 °C に到達するまでの時間は、予熱温度 85 °C または 90 °C よりも 20 時間以上短くなった。この差は低温域 (120 °C 以下) での反応速度によって説明することができる。低温域では反応速度が遅いため、顕著な温度上昇が生じるのに時間がかかり、それによってプロセスの時間差が生じることになる。したがって、より短い時間でプロセスを達成するためには、100 °C 以上の予熱温度を使用することが好ましいと言える。

一方、自己昇温反応を可能な限り低い温度域から誘発することも大きな関心事項である。本研究では、予熱温度 80 °C においても LTO を誘発したように見えたが、熱発生速度が通気による熱損失速度よりも小さいため、顕著な温度変化は観察されなかった。したがって、より小さい通気量を使用するなどして試料の断熱性を高めた場合、より低い温度からの自己昇温が起きると予想される。さらに、最近の研究では、バイ

オマス量が増加するにつれて熱損失が減少することが報告されている (García-Torrent et al., 2012)。これは大容量のバイオマスを用意することで断熱性が高まり、それにより予熱温度 85 °C 以下からでも自己昇温反応を誘発できる可能性を示唆している。

4.3.4 加圧環境の影響

加圧環境は 100 °C 付近の水分蒸発による熱損失を避けることができるため、自己昇温反応を促進する上で大きく役立ったと言える。例えば 0.1 MPa では、100 °C 付近での熱損失速度は熱発生速度よりも大きかったため、乳牛ふんの自己昇温は見られなかった (Fig. 4.1)。さらに 0.1 MPa での試験は、水分蒸発が終了した後も乳牛ふんの自己昇温反応が誘発されないことを確認した。これは第 2 章でも示したように、低温域での酸化プロセスを進めるには一定量の水分が不可欠なためである。LTO を進めるためには、酸素分子をバイオマスの表面に化学的に吸着させなければならないが、バイオマスが乾燥するとその吸着はほとんど起こらないことが知られている (Wang et al., 2003; Yu et al., 2013)。したがって、高圧環境は 100 °C 付近での酸化に必要な水分を保つ役割も担っており、これにより乳牛ふんの安定した自己昇温反応が達成される。

一方で、過剰な水分量は LTO を阻害することも懸念されていた。実際、大気圧環境では LTO の最大速度は含水率 7-17%db の時に見られることが知られており (Chen and Stott, 1993)、これは高水分材料では反応が進みにくいことを示唆している。それにも関わらず、加圧環境下で含水率 63%wb (\approx 170%db) の乳牛ふんを用いた本実験では LTO およびそれに続く自己昇温反応が観察された。この事実は加圧環境がバイオマスと酸素の間の反応を促進し、高水分材料であっても LTO ならびに自己昇温反応を引き起こしていることを強く示唆している。

これまで述べてきたように、加圧環境はバイオマスへの継続的な酸素供給および適切な水分量を保持させることで LTO およびその後の自己昇温反応を促進するのに役立っている。しかしながら、プロセス全体の間、加圧環境を維持し続けるのはより多くエネルギーがかかると予想される。こうしたことから、原料の安定した自己昇温反応が達成された後は減圧し、大気圧環境でプロセスを進めることが推奨される。

4.3.5 残存固形物の元素組成

原料と各温度で作成された残存固形物（バイオ炭）の物理化学的性質を Table 4.1 に示す。元素分析および灰分分析から、プロセスを経ることで炭素、窒素、灰分の相対含有率は増加した一方で、水素と酸素の含有率は減少した。特に、炭素と酸素の含有率の変化は、提案されたシステムによって乳牛ふんの組成が炭へと変化したことを示している。また、残存固形物の元素組成はプロセス温度の影響も受けることが確認された。炭素含有率は 250 °C までのプロセスで増加されたものの、300 °C までのプロセスではそれ以上の増加は認められなかった。これは高温域における酸化によって炭素損失が大きくなったためと考えられる。このため高温での過度な分解反応が生じる前に乳牛ふんの自己昇温反応を終了させる必要があると言える。

乳牛ふん由来バイオ炭の製造に適した温度範囲を提示するため、各元素の減少率 (Fig. 4.3) および van Krevelen diagram (Fig. 4.4) を作成した。プロセス自体は酸化的雰囲気下で行われたにも関わらず、水素と酸素の減少率は炭素より大きかった。これは水素や酸素の元素よりも炭素の方がより多く残存しやすいことを意味している。炭素と水素の減少率は、プロセス温度が上昇するにつれて比例的に増加した一方、酸素の減少率はそのような傾向を示さなかった (Fig. 4.3)。これは 250 °C までのプロセスでは酸素の除去が顕著に起こり、それ以上の温度域ではあまり酸素除去が進まないことを示している。同様に van Krevelen diagram では、バイオ炭の組成はプロセス温度、特に 250 °C 以下で大きく影響を受けることが分かった。このダイアグラムにおいて、バイオマス領域にプロットされていた原料はそれぞれ泥炭 (200 °C) および褐炭 (250 および 300 °C) 領域へとその組成が変化し、250 °C 以上の温度でのプロセスでは O/C 比の低下がほとんど起きないことを示している (Fig. 4.4)。以上のことから、提案されたシステムによって乳牛ふんは褐炭に似た物質へと変換され、その変換は乳牛ふんの自己昇温を約 250 °C で終了させた時に達成されることが明らかとなった。

4.3.6 残存固形物の熱量分析

作成された乳牛ふん由来バイオ炭のバイオ固形燃料としての利用を想定し、発熱量分析を行った。バイオ炭の HHV(db) および HHV(daf) を Fig. 4.5 に示す。発熱量は乾物

基準 (HHV(db)) と灰分量を除いた乾物基準 (HHV(daf)) では異なる傾向が見られた。すなわち、HHV(daf)は半炭化温度が上昇するとともに増加した一方で、HHV(db)は減少した。固形物収率およびエネルギー収率に関しては、Table 4.1 に示すように、どちらもプロセス温度が上昇するにしたがって減少していった (固形物収率は 49.3–64.0%、エネルギー収率は 42.1–60.9%)。

本実験で得られた HHV(db)は半炭化温度が上昇するにつれて減少し、これは一般的な半炭化の傾向とは異なるものであった。この原因として、反応中に過度な酸化的分解が起き、それによってバイオ炭中の灰分率が高くなったためと考えられる。実際、単位有機物量あたりで見た発熱量 (HHV(daf)) が上昇傾向を示した結果からも、灰分率の高さが HHV(db)の減少を招いたことを矛盾なく説明している。同様の傾向は乳牛ふんと同じ繊維系のバイオマスを高温で酸化的に半炭化した場合に見られる。例えば Chen らはパーム油繊維 (Oil palm fiber) やココナツ繊維 (Coconut fiber) などの繊維系バイオマスと、ユーカリ (Eucalyptus) やスギ (*Cryptomeria japonica*) などのリグニン系バイオマスを酸化的雰囲気中で半炭化し、その分解挙動について調査した (Chen et al., 2013)。その結果、繊維系バイオマスはリグニン系バイオマスよりも分解されやすく、酸化的半炭化を避けるべきと結論づけている。さらに灰分率が高いおが粉 (11.78 wt.%) やもみ殻 (10.99 wt.%) よりも、灰分率が低いコーヒー残渣 (1.76 wt.%) の方が HHV(db)の増加率が大きくなる傾向も認められている (Chen et al., 2012b)。言い換えれば、乳牛ふんのように灰分率が高く、かつ繊維系のバイオマスは、HHV(db)を増加させることが難しい材料であると解釈できる。したがって、乳牛ふんのような材料を半炭化する上では、可能な限りバイオマス分解を抑えた半炭化プロセスを行うことが求められる。それと同時に乳牛ふん由来バイオ炭はバイオ固形燃料として利用するよりも、他の利用形態 (例えば土壌改良材) としてその利活用を検討していくことも視野に入れていく必要があると考えられる。

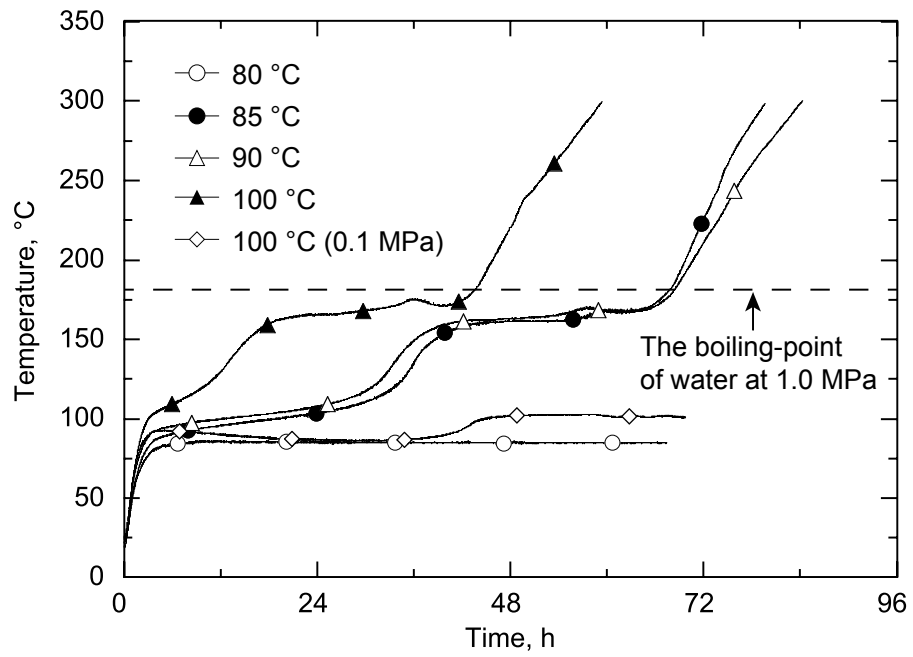


Fig. 4.1 Temperature profiles of the self-heating of biomass at 1.0 MPa.

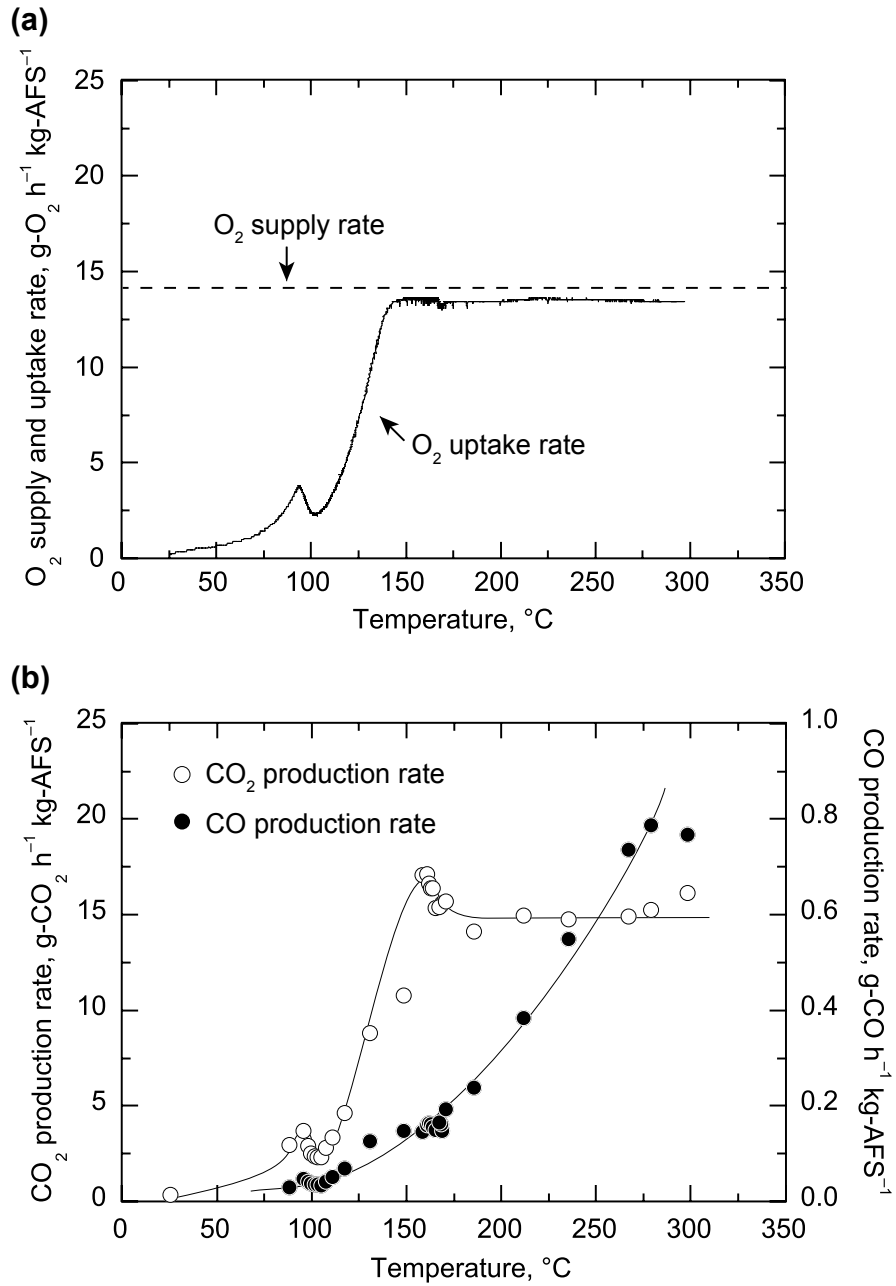


Fig. 4.2 (a) O₂ uptake and supply rate, (b) CO and CO₂ production rates during the self-heating of biomass. Pre-heating temperature of 90 °C was used.

Table 4.1

Physicochemical properties of raw and torrefied manure. Pre-heating temperature of 100 °C was used (25 °C represents the feedstock).

Temperature, °C	MC, %wb	Elemental analysis, %daf				Ash, %db	SY, %db	EY, %
		C	H	N	O*			
25	61.6	50.8	6.2	2.5	40.5	18.5	-	-
200	1.9	59.5	4.7	4.6	31.2	29.2	64.0	60.9
250	0.8	66.1	4.1	5.7	24.1	34.9	58.5	54.8
300	<0.5	65.6	3.2	7.2	24.0	40.2	49.3	42.1

wb: wet basis; db: dry basis; daf: dry and ash free basis; MC: moisture content; DR: degradation rate; SY: solid yield; EY: energy yield.

* $O = 100 - C - H - N$

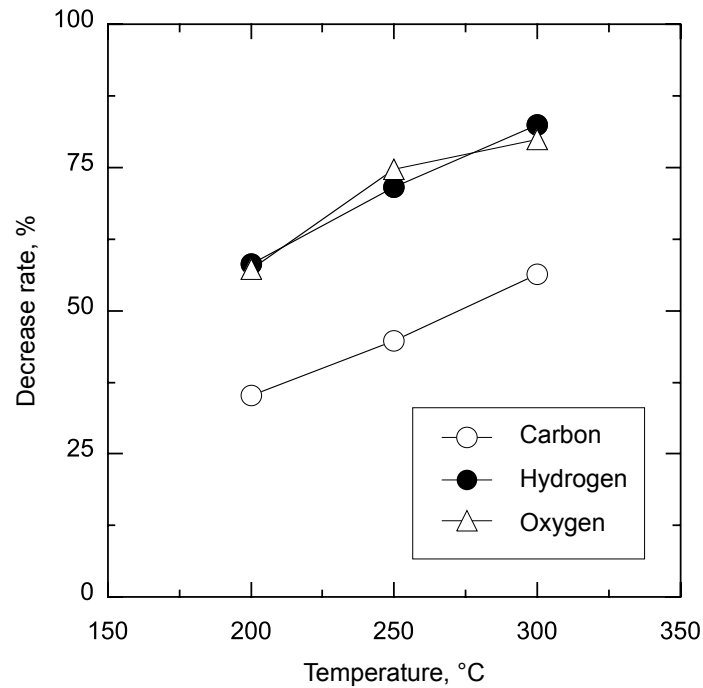


Fig. 4.3 Decrease rate of each element at different temperatures.

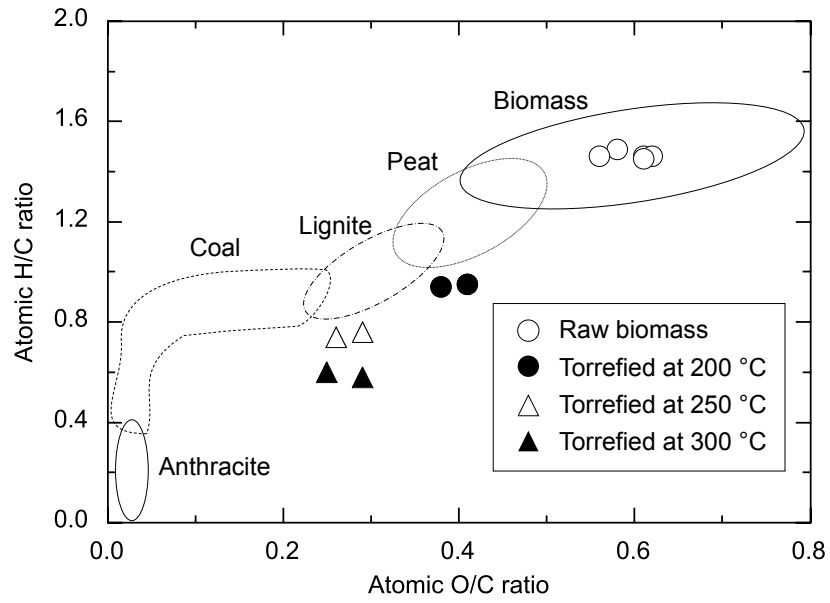


Fig. 4.4 van Krevelen diagram of raw and torrefied manure.

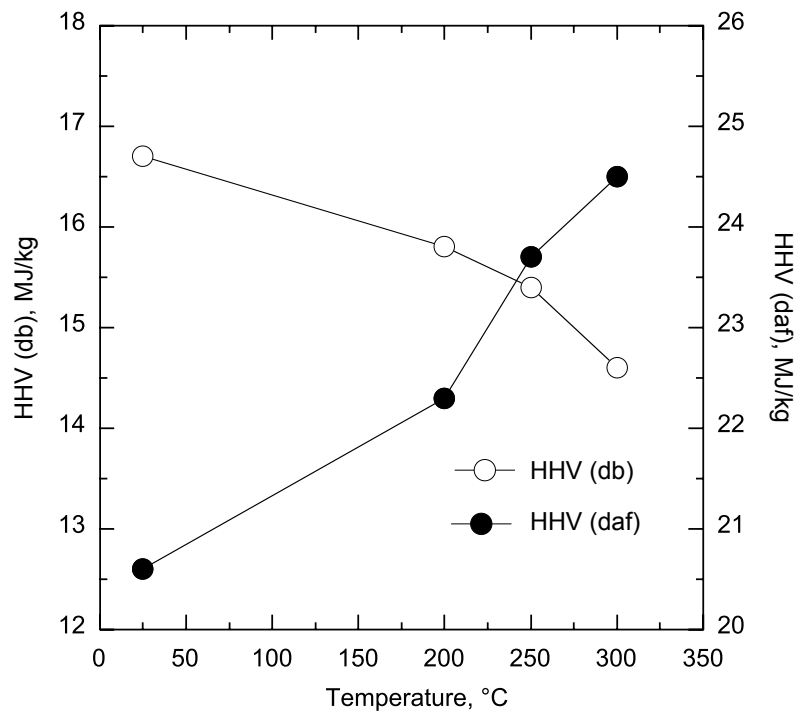


Fig. 4.5 HHV of torrefied manure on dry basis (db) and dry and ash-free basis (daf).

4.4 まとめ

本章では廃棄物系バイオマスの自己昇温反応を利用した半炭化システムを提案し、それによって省エネルギーな方法でバイオマスの乾燥と炭化を実現することを目指した。実験の結果、雰囲気圧力 1.0 MPa において乳牛ふんの自己昇温反応が誘発される下限温度は 85–90 °C に存在することがわかった。作成されたバイオ炭の HHV(db)は原料よりも低下する傾向が得られたものの、その組成は褐炭と似た性質にまで改質されていた。また、自己昇温の途中で乾燥が行われるため、予備乾燥やプロセス終了後の乾燥工程を必要としないことも確認した。以上のことから、提案システムは高水分材料にも十分適用可能な方法論であると考えられ、廃棄物系バイオマスの持続的な炭化に大きく貢献するものと期待される。

第5章 総括

本研究は高水分で取り扱いづらい廃棄物系バイオマスを、持続的かつ省エネルギーな方法でバイオ固形燃料へと変換し、廃棄物系バイオマスの資源化、エネルギー化に資することを目的として行われた。それを実現するため、本研究ではバイオ固形燃料製造の基盤技術である半炭化に注目し、高水分材料にも適用可能な方法論を提案することを目指した。以下に各章の要約を述べる。

低温酸化プロセスによるバイオマスの改質ならびに安定化（第2章要約）

バイオマスの分解温度を従来の半炭化温度よりもはるかに低い、100 °C 以下まで下げ、バイオマスの分解と乾燥を同時に進めるプロセスの構築に取り組んだ。低温域でのバイオマス分解を安定して進めるため低温酸化反応 (LTO) に着目し、酸化分解によってバイオマス中の酸素が除去され、炭素含有率の高い固形燃料を作り出すことができると予想した。実験の結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 乳牛ふんは7週間程度かけて乾燥と分解が同時に進行した。
- 2) バイオマス分解は LTO によってもたらされ、このプロセスはバイオマスに水分が含まれる限り続くことを確認した。
- 3) LTO によるバイオマス分解では従来の半炭化と同じように CO₂ や H₂O、酢酸などが主な分解物として検出された。
- 4) 乳牛ふんは泥炭に似た物質へとその組成が変化した。しかし、酸素元素の減少率はわずかであり、かつ炭素含有率や高位発熱量 (HHV) に顕著な変化は認められなかった。
- 5) 100 °C 以下での酸化的プロセスでは、バイオマスの乾燥と適度な分解によって、泥炭と似た乾燥固形物へと改質ならびに安定化させることができることを明らかにした。

低温酸化プロセスにおける操作変数の影響（第3章要約）

低温酸化プロセスによるバイオマスの安定化を進める場合、LTO が進むバイオマス状態を把握しておく必要がある。ここではバイオマスの初期含水率や加熱温度、そして雰囲気圧力を操作し、それぞれの操作パラメータがプロセスにおよぼす影響について調べた。

- 1) バイオマスの初期含水率が 40–80%wb の範囲内であれば、LTO によるバイオマス分解が安定して進むことを確認した。
- 2) 加熱温度 80 °C では安定したバイオマス分解が見られた。一方、加熱温度 70 °C では微生物反応が支配的になることも確認した。
- 3) 加圧操作はバイオマス分解を促進するものの、過度な酸化分解を引き起こし、バイオマス中の炭素損失を招くだけでなく、残存固形物の酸素含有率を高めることも確認した。

バイオマスの自己昇温反応を用いたバイオ炭製造技術の開発（第4章要約）

第4章ではバイオマスの自己昇温を利用した自己発熱型半炭化法の開発を目指した。バイオマスの低温酸化反応を促すため、本研究では加圧環境にバイオマスをおき、そこに空気を連続供給するシステムを構築した。外部から 80–100 °C の熱を加え、バイオマスの自己昇温が開始される温度域について調査した。その後、自己昇温反応を 200, 250, 300 °C で終了させ、それぞれの温度で作成されたバイオ炭の性質を調べた。その結果を以下に示す。

- 1) 1.0 MPa の雰囲気下におかれた乳牛ふん（63%wb）を 85 °C 以上で加熱すると、低温酸化反応、さらには 300 °C まで到達する自己昇温反応が誘発されることを明らかにした。
- 2) ガス分析の結果、酸化反応によりバイオマスの材料温度は上昇し、140 °C 以上の温度域では酸素不足状態になりつつも自己昇温反応が続くことを確認した。

- 3) 乳牛ふんは 160–170 °C の温度域で乾燥を経たため、乾いた状態のバイオ炭が得られた。
- 4) 各温度で作成されたバイオ炭の元素組成比を調べた結果、全ての温度域で酸素と水素の除去が進み、泥炭や褐炭と同じような元素組成比を示した。
- 5) 乾物基準の高位発熱量 (HHV(db)) は減少する結果となった。これはバイオ炭の灰分率が高かったためであると考えられた。

本研究は高水分で取り扱いづらい廃棄物系バイオマスを、持続的かつ省エネルギーな方法でバイオ固形燃料へと変換し、廃棄物系バイオマスの資源化、エネルギー化に資することを目的として行われた。具体的には、バイオ固形燃料製造の基盤技術である半炭化に注目し、高水分材料にも適用可能な方法論を提案することを目指した。

この目的を達成するため、本研究では従来の半炭化技術では考慮されてこなかった低温酸化プロセスの利用について検討した。低温酸化プロセスを用いることで、バイオマスの改質ならびに安定化が 100 °C 以下で達成されることや、300 °C に達する自己昇温反応が誘発されることを明らかにした。これらの知見は半炭化技術における低温酸化プロセスの有用性を示すとともに、廃棄物系バイオマスの資源化、エネルギー化を省エネルギーで実現できる可能性を広げたとと言える。

Supporting Information

木質チップ堆積場における自然昇温の要因の解明

はじめに

第 2 章では 100 °C 以下の低温酸化プロセスを利用した廃棄物系バイオマスの改質ならびに安定化を提案した。この方法論の提案は栃木県にある木質チップ堆積場での現象に着想を得ている。第 2 章でも触れたとおり、この木質チップ堆積場では外部から堆積物への熱供給がなくとも 90 °C に到達するほどの自己昇温反応が自然と生じており、それに続く低温酸化プロセスにより木質チップが炭化物のようなものへと変化している。つまり、常温から 90 °C 付近までの自己昇温の要因を明らかにし、堆積現場での現象を意図的に再現することができれば、エネルギー投入なしでバイオマスの改質ならびに安定化が達成できると期待される。

一般に有機性廃棄物の堆積場における自己昇温反応の要因として、微生物の呼吸熱、水分吸着熱、化学酸化反応熱が挙げられる (Kakuta et al., 2009; Rynk, 2000)。このことから、木質チップの堆積場においてもこれらの要因によって自己昇温が達成されている可能性が高い。そこで、現場調査を行い、自己昇温をもたらしている要因を突き止めることを目的とした。さらに得られた知見から低温酸化プロセスと微生物プロセスを組み合わせた、外部熱源に依存しないバイオマスの改質ならびに安定化技術の提案を行った。

実験方法

栃木県の木質チップ堆積場を実験調査地とした (Fig. 2.1)。堆積物の大きさはおおよそ、27 m × 10 m × 6 m であり、実験開始日の前日に作られた。堆積物内部で起きる昇温メカニズムを探るため、表面からの深さ 2 m 地点の温度を T 型熱電対で 1 分間ごとに測定した。

得られた温度データから熱発生速度を以下の式から計算した (Iwabuchi and Kimura, 1994)。

$$Q_{OM} = \frac{1}{AFS_0} \left(q_{out} - q_{in} + 10^6 \rho C V \frac{d\theta}{d\tau} \right) \quad (3.1)$$

ここで、 Q_{OM} は熱発生速度 [$J h^{-1} kg\text{-organic matter}^{-1}$], q_{in} と q_{out} は流入または流出エンタルピ [$J h^{-1}$], ρC は体積比熱 [$J m^{-3} K^{-1}$], V は見かけの体積 [m^3], θ は試料温度 [$^{\circ}C$], τ は時間 [h]である。ただし、流入・流出エンタルピや体積比熱などを考慮せず、単に時間あたりの温度変化 ($d\theta/d\tau$)のみから、熱発生速度を求めた。

結果および考察

堆積物内部の温度変化を Fig. S1 に示す。木質チップは1週間ほどかけて $84^{\circ}C$ 程度まで昇温した。なお、実験開始日にはすでに昇温反応が始まっていたため、 $47^{\circ}C$ から測定になっている。昇温過程における熱発生速度を Fig. S2 に示す。熱発生速度は $55^{\circ}C$ と $75^{\circ}C$ 付近でピークを示す、二峰性が見られた。

先ほども述べたように、有機性廃棄物の堆積置き場における自己昇温反応の原因として、微生物の呼吸熱、水分吸着熱、化学酸化反応熱が考えられる (Kakuta et al., 2009; Rynk, 2000)。本調査では熱発生速度が二峰性を示しており、このような熱発生速度の二峰性は牛ふんの堆肥化反応でも観察される (Iwabuchi and Kimura, 1994)。したがって、好気性微生物の呼吸熱によって堆積物の自己昇温が達成された可能性が極めて高い。仮に化学酸化反応が生じていたと仮定すると、反応はアレニウス型に従うと考えられ、その場合の熱発生速度は温度上昇に伴い指数関数的に増加する。また、水分吸着熱は含水率が $10\%wb$ 以下の時に大幅な昇温をもたらすが、現場の木質チップの含水率はおおよそ $50\%wb$ を上回っていた。以上のことから、堆積物内部では微生物反応によって $80^{\circ}C$ を超える昇温が達成されていると考えるのが妥当である。

ただし、堆肥化反応での熱発生速度は中温菌が活発になる $40^{\circ}C$ と高温菌が活発になる $60^{\circ}C$ で二峰性を示すのが一般的である。さらに第2章でも述べたとおり、堆肥化では材料温度が $80^{\circ}C$ を上回ることはあまり見られず、ましてや $90^{\circ}C$ に到達するようなことは極めて稀である。本研究では熱発生速度の二峰性のずれや、高温度域までの昇温が観測された原因を解明するまでには至らなかったが、堆積物の量が大きく、それにより断熱効果も高まったことがこのようなことをもたらしたと考えられる。

得られた知見から、外部熱源を必要としないバイオマスの安定化方法を考案した (Fig. S3)。この方法は微生物反応と化学反応を組み合わせたものであり、常温から 70 °C 付近までの昇温は好気性微生物の呼吸熱によって材料温度を上昇させ (堆肥化)、その後、化学反応へと移行させることでバイオマス分解を行なう (LTO ならびに酸加水分解)。この間、バイオマスは適度な水分と酸素があれば自発的に反応が進むので外部から熱を投入することなく、バイオマスの安定化が達成されると期待できる。

ここで提案した方法を行うには、堆肥化プロセスから化学反応プロセスへうまく移行させることが最も重要な点となる。例えば、堆肥化プロセスによる昇温を促すため、強制通気等により試料への送風を行うことが想定されるが、70 °C 付近までの十分な昇温が見られた後も送風を続けると試料温度の低下が進み、堆肥化プロセスのみが進むことになる。したがって、例えば試料温度が 70 °C を超えたあたりで送風を可能な限り抑え、試料の断熱性を確保することで化学反応への移行が期待できる。

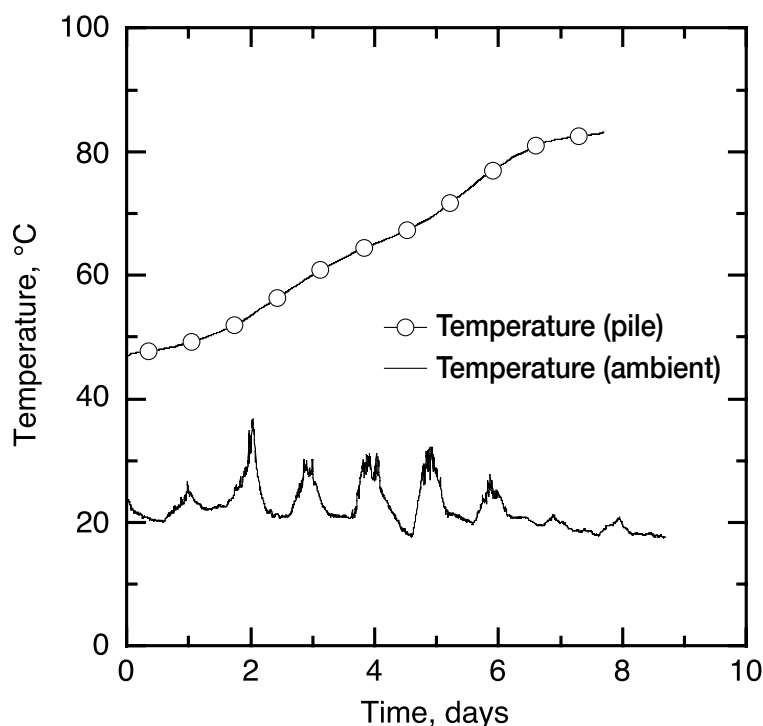


Fig. S1 Temperature change of woody chips pile.

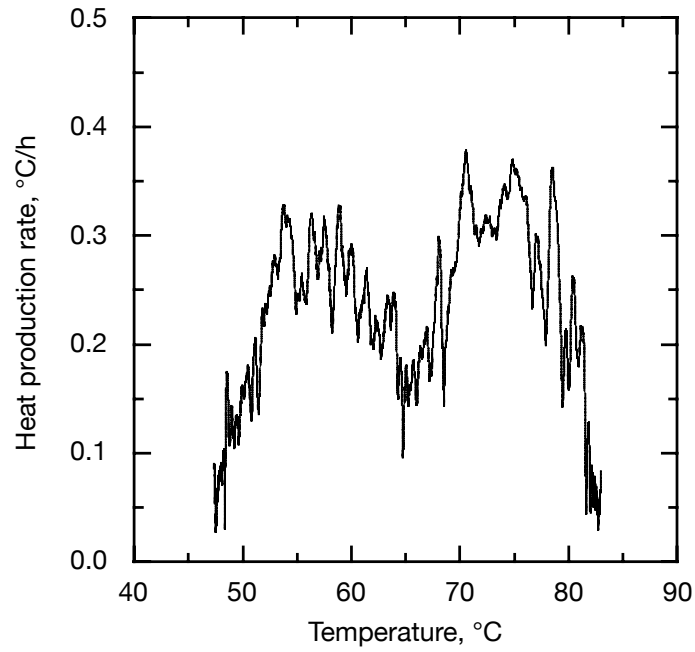


Fig. S2 The relation between temperature and heat production rate.

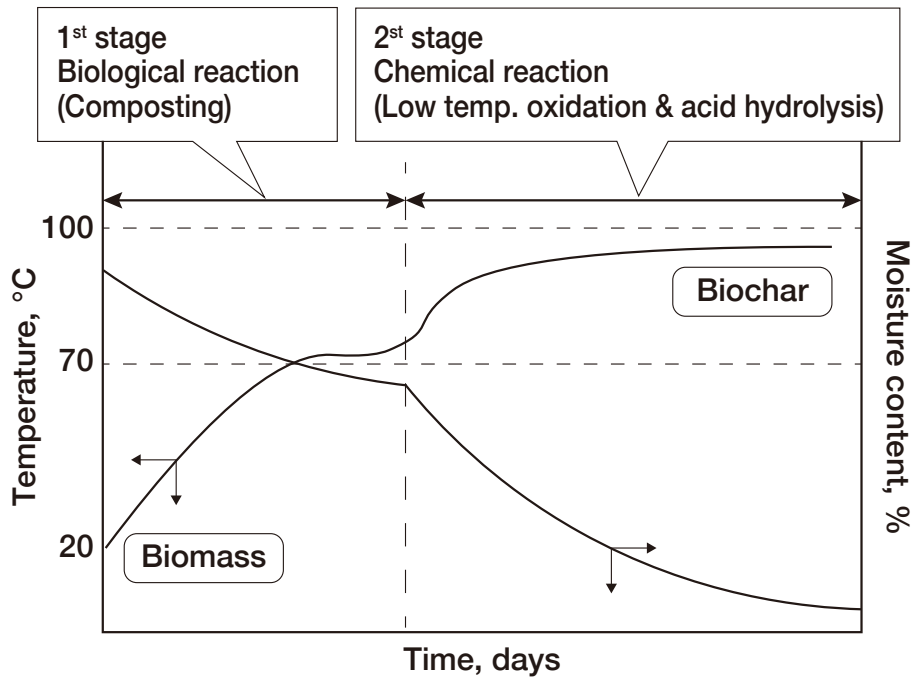


Fig. S3 A proposed system for biomass stabilization without energy inputs.

まとめ

木質チップの堆積置場では好気性微生物の呼吸熱による昇温とそれに続く LTO によって、木質チップの分解が進んでいることを明らかとした。この知見から堆肥化プロセスおよび低温酸化プロセスを組み合わせることで、外部熱源に依存しないバイオマスの安定化技術を提案した。

参考文献

- Acharya, B., Sule, I., Dutta, A., 2012. A review on advances of torrefaction technologies for biomass processing. *Biomass Convers. Biorefinery* 2, 349–369. <https://doi.org/10.1007/s13399-012-0058-y>
- Arias, B., Pevida, C., Feroso, J., Plaza, M.G., Rubiera, F., Pis, J.J., 2008. Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass. *Fuel Process. Technol.* 89, 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.09.002>
- Ariunbaatar, J., Panico, A., Esposito, G., Pirozzi, F., Lens, P.N.L., 2014. Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste. *Appl. Energy* 123, 143–156. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.02.035>
- Bach, Q.-V., Chen, W.-H., Sheen, H.-K., Chang, J.-S., 2017a. Gasification kinetics of raw and wet-torrefied microalgae *Chlorella vulgaris* ESP-31 in carbon dioxide. *Bioresour. Technol.* 244, 1393–1399. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.153>
- Bach, Q.-V., Skreiberg, Ø., 2016. Upgrading biomass fuels via wet torrefaction: A review and comparison with dry torrefaction. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 54, 665–677. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.014>
- Bach, Q.-V., Tran, K.-Q., Khalil, R.A., Skreiberg, Ø., Seisenbaeva, G., 2013. Comparative Assessment of Wet Torrefaction. *Energy & Fuels* 27, 6743–6753. <https://doi.org/10.1021/ef401295w>
- Bach, Q.-V., Tran, K.-Q., Skreiberg, Ø., 2017b. Comparative study on the thermal degradation of dry- and wet-torrefied woods. *Appl. Energy* 185, 1051–1058. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.01.079>
- Basso, B., Ritchie, J.T., 2005. Impact of compost, manure and inorganic fertilizer on nitrate leaching and yield for a 6-year maize–alfalfa rotation in Michigan. *Agric. Ecosyst. Environ.* 108, 329–341. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2005.01.011>
- Basu, P., 2013. *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*, 2nd ed. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2011-0-07564-6>
- Bates, R.B., Ghoniem, A.F., 2012. Biomass torrefaction: Modeling of volatile and solid product evolution kinetics. *Bioresour. Technol.* 124, 460–469. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.07.018>
- Bergman, P.C.A., Boersma, A.R., Zwart, R.W.R., Kiel, J.H.A., 2005. Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations. *Energy Res. Cent. Netherlands ECN ECNC05013 71*. <https://doi.org/ECN-C--05-013>
- Bernal, M.P., Albuquerque, J.A., Moral, R., 2009. Composting of animal manures and chemical

- criteria for compost maturity assessment. A review. *Bioresour. Technol.* 100, 5444–5453. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.11.027>
- Bridgwater, A.V., 2012. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy* 38, 68–94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>
- Chen, W.-H., Du, S.-W., Tsai, C.-H., Wang, Z.-Y., 2012a. Torrefied biomasses in a drop tube furnace to evaluate their utility in blast furnaces. *Bioresour. Technol.* 111, 433–438. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.163>
- Chen, W.-H., Kuo, P.-C., 2011. Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass. *Energy* 36, 803–811. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.12.036>
- Chen, W.-H., Lu, K.-M., Lee, W.-J., Liu, S.-H., Lin, T.-C., 2014. Non-oxidative and oxidative torrefaction characterization and SEM observations of fibrous and ligneous biomass. *Appl. Energy* 114, 104–113. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.09.045>
- Chen, W.-H., Lu, K.-M., Liu, S.-H., Tsai, C.-M., Lee, W.-J., Lin, T.-C., 2013. Biomass torrefaction characteristics in inert and oxidative atmospheres at various superficial velocities. *Bioresour. Technol.* 146, 152–160. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.064>
- Chen, W.-H., Lu, K.-M., Tsai, C.-M., 2012b. An experimental analysis on property and structure variations of agricultural wastes undergoing torrefaction. *Appl. Energy* 100, 318–325. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.05.056>
- Chen, W.-H., Peng, J., Bi, X.T., 2015. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 44, 847–866. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.039>
- Chen, W.-H., Zhuang, Y.-Q., Liu, S.-H., Juang, T.-T., Tsai, C.-M., 2016. Product characteristics from the torrefaction of oil palm fiber pellets in inert and oxidative atmospheres. *Bioresour. Technol.* 199, 367–374. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.066>
- Chen, X.D., Stott, J.B., 1993. The effect of moisture content on the oxidation rate of coal during near-equilibrium drying and wetting at 50 °C. *Fuel* 72, 787–792. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(93\)90081-C](https://doi.org/10.1016/0016-2361(93)90081-C)
- Clemens, A.H., Matheson, T.W., 1996. The role of moisture in the self-heating of low-rank coals. *Fuel* 75, 891–895. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(96\)00010-5](https://doi.org/10.1016/0016-2361(96)00010-5)
- de Bertoldi, M., Vallini, G., Pera, A., 1983. The Biology of Composting: a Review. *Waste Manag. Res.* 1, 157–176. <https://doi.org/10.1177/0734242X8300100118>
- de Bertoldi, M., Zucconi, F., Civilini, M., 1988. Temperature, Pathogen Control and Product Quality. *Biocycle* 43–50.
- Demirbas, A., 2009. Biorefineries: Current activities and future developments. *Energy Convers.*

- Manag. 50, 2782–2801. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.06.035>
- Funke, A., Ziegler, F., 2010. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* 4, 160–177. <https://doi.org/10.1002/bbb.198>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.086>
- Garlapalli, R.K., Wirth, B., Reza, M.T., 2016. Pyrolysis of hydrochar from digestate: Effect of hydrothermal carbonization and pyrolysis temperatures on pyrochar formation. *Bioresour. Technol.* 220, 168–174. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.08.071>
- González, G., López-Santín, J., Caminal, G., Solà, C., 1986. Dilute acid hydrolysis of wheat straw hemicellulose at moderate temperature: A simplified kinetic model. *Biotechnol. Bioeng.* 28, 288–293. <https://doi.org/10.1002/bit.260280219>
- Haug, R.T., 1993. *The Practical Handbook of Compost Engineering*. Lewis Publishers, Boca Raton.
- IEA, 2017. *World Energy Outlook 2017*, *World Energy Outlook*. IEA. <https://doi.org/10.1787/weo-2017-en>
- Itay, M., Hill, C.R., Glasser, D., 1989. A study of the low temperature oxidation of coal. *Fuel Process. Technol.* 21, 81–97. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(89\)90063-5](https://doi.org/10.1016/0378-3820(89)90063-5)
- Iwabuchi, K., Kimura, T., 1994. Aerobic Biodegradation of Dairy Cattle Feces (Part 1) Heat Production Rate and Oxygen Uptake Rate. *J. Japanese Soc. Agric. Mach.* 56, 67–74. https://doi.org/10.11357/jsam1937.56.2_67
- Jain, A., Balasubramanian, R., Srinivasan, M.P., 2016. Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. *Chem. Eng. J.* 283, 789–805. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.014>
- Johnson, I., Choate, W.T., Davidson, A., 2008. Waste Heat Recovery. *Technology and Opportunities in U.S. Industry*. <https://doi.org/10.2172/1218716>
- Joshi, Y., Di Marcello, M., Krishnamurthy, E., de Jong, W., 2015. Packed-Bed Torrefaction of Bagasse under Inert and Oxygenated Atmospheres. *Energy & Fuels* 29, 5078–5087. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00779>
- Kakuta, Y., Machida, T., Matsuto, T., Tojo, Y., Matsuo, T., 2009. Study on Spontaneous Combustion of Wastes Caused by Moisture Adsorption during Storage. *J. Japan Soc. Mater. Cycles Waste Manag.* 20, 39–51. <https://doi.org/10.3985/jjismcwm.20.39>
- Lehmann, J., 2007. A handful of carbon. *Nature* 447, 143–144. <https://doi.org/10.1038/447143a>
- Lu, K.-M., Lee, W.-J., Chen, W.-H., Liu, S.-H., Lin, T.-C., 2012. Torrefaction and low temperature

- carbonization of oil palm fiber and eucalyptus in nitrogen and air atmospheres. *Bioresour. Technol.* 123, 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.07.096>
- Maeda, M., Zhao, B., Ozaki, Y., Yoneyama, T., 2003. Nitrate leaching in an Andisol treated with different types of fertilizers. *Environ. Pollut.* 121, 477–487. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00233-6](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00233-6)
- Nordon, P., Young, B.C., Bainbridge, N.W., 1979. The rate of oxidation of char and coal in relation to their tendency to self-heat. *Fuel* 58, 443–449. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(79\)90086-3](https://doi.org/10.1016/0016-2361(79)90086-3)
- Peduzzi, E., Boissonnet, G., Haarlemmer, G., Dupont, C., Maréchal, F., 2014. Torrefaction modelling for lignocellulosic biomass conversion processes. *Energy* 70, 58–67. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.03.086>
- Peterson, A.A., Vogel, F., Lachance, R.P., Fröling, M., Antal, Jr., M.J., Tester, J.W., 2008. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. *Energy Environ. Sci.* 1, 32. <https://doi.org/10.1039/b810100k>
- Pimchuai, A., Dutta, A., Basu, P., 2010. Torrefaction of Agriculture Residue To Enhance Combustible Properties †. *Energy & Fuels* 24, 4638–4645. <https://doi.org/10.1021/ef901168f>
- Prins, M.J., Ptasinski, K.J., Janssen, F.J.J.G., 2006a. Torrefaction of wood. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 77, 35–40. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.01.001>
- Prins, M.J., Ptasinski, K.J., Janssen, F.J.J.G., 2006b. Torrefaction of wood. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 77, 28–34. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.01.002>
- Prins, M.J., Ptasinski, K.J., Janssen, F.J.J.G., 2006c. More efficient biomass gasification via torrefaction. *Energy* 31, 3458–3470. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.03.008>
- Recari, J., Berruoco, C., Puy, N., Alier, S., Bartrolí, J., Farriol, X., 2017. Torrefaction of a solid recovered fuel (SRF) to improve the fuel properties for gasification processes. *Appl. Energy* 203, 177–188. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.06.014>
- Reza, M.T., Freitas, A., Yang, X., Coronella, C.J., 2016. Wet Air Oxidation of Hydrothermal Carbonization (HTC) Process Liquid. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4, 3250–3254. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00292>
- Reza, M.T., Wirth, B., Lüder, U., Werner, M., 2014. Behavior of selected hydrolyzed and dehydrated products during hydrothermal carbonization of biomass. *Bioresour. Technol.* 169, 352–361. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.07.010>
- Rousset, P., Macedo, L., Commandré, J.-M., Moreira, A., 2012. Biomass torrefaction under different oxygen concentrations and its effect on the composition of the solid by-product. *J.*

- Anal. Appl. Pyrolysis 96, 86–91. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.03.009>
- Rudolfsson, M., Borén, E., Pommer, L., Nordin, A., Lestander, T.A., 2017. Combined effects of torrefaction and pelletization parameters on the quality of pellets produced from torrefied biomass. *Appl. Energy* 191, 414–424. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.01.035>
- Rynk, R., 2000. Fires At Composting Facilities: Causes And Conditions. *Biocycle* 41, 54.
- Saludes, R.B., Iwabuchi, K., Kayanuma, A., Shiga, T., 2007. Composting of dairy cattle manure using a thermophilic–mesophilic sequence. *Biosyst. Eng.* 98, 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2007.07.003>
- Saludes, R.B., Iwabuchi, K., Miyatake, F., Abe, Y., Honda, Y., 2008. Characterization of dairy cattle manure/wallboard paper compost mixture. *Bioresour. Technol.* 99, 7285–7290. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.12.080>
- Silverstein, R.A., Chen, Y., Sharma-Shivappa, R.R., Boyette, M.D., Osborne, J., 2007. A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks. *Bioresour. Technol.* 98, 3000–3011. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.10.022>
- Tang, Y., Xue, S., 2015. Laboratory Study on the Spontaneous Combustion Propensity of Lignite Undergone Heating Treatment at Low Temperature in Inert and Low-Oxygen Environments. *Energy & Fuels* 29, 4683–4689. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00217>
- Tiquia, S.M., Tam, N.F.Y., Hodgkiss, I.J., 1998. Changes in chemical properties during composting of spent pig litter at different moisture contents. *Agric. Ecosyst. Environ.* 67, 79–89. [https://doi.org/10.1016/S0167-8809\(97\)00132-1](https://doi.org/10.1016/S0167-8809(97)00132-1)
- Tumuluru, J.S., Sokhansanj, S., Hess, J.R., Wright, C.T., Boardman, R.D., 2011. A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications. *Ind. Biotechnol.* 7, 384–401. <https://doi.org/10.1089/ind.2011.0014>
- Uemura, Y., Omar, W., Othman, N.A., Yusup, S., Tsutsui, T., 2013. Torrefaction of oil palm EFB in the presence of oxygen. *Fuel* 103, 156–160. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.018>
- Uemura, Y., Saadon, S., Osman, N., Mansor, N., Tanoue, K., 2015. Torrefaction of oil palm kernel shell in the presence of oxygen and carbon dioxide. *Fuel* 144, 171–179. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.12.050>
- van der Stelt, M.J.C., Gerhauser, H., Kiel, J.H.A., Ptasinski, K.J., 2011. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. *Biomass and Bioenergy.* <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.06.023>
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G., 2013. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. *Fuel* 105, 40–76. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.041>
- Vassilev, S. V., Vassileva, C.G., Vassilev, V.S., 2015. Advantages and disadvantages of

- composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview. *Fuel* 158, 330–350. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.05.050>
- Wang, C., Peng, J., Li, H., Bi, X.T., Legros, R., Lim, C.J., Sokhansanj, S., 2013. Oxidative torrefaction of biomass residues and densification of torrefied sawdust to pellets. *Bioresour. Technol.* 127, 318–325. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.092>
- Wang, H., Dlugogorski, B.Z., Kennedy, E.M., 2003. Coal oxidation at low temperatures: oxygen consumption, oxidation products, reaction mechanism and kinetic modelling. *Prog. Energy Combust. Sci.* 29, 487–513. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(03\)00042-X](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(03)00042-X)
- Watson, J., Zhang, Y., Si, B., Chen, W.-T., de Souza, R., 2018. Gasification of biowaste: A critical review and outlooks. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 83, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.003>
- Wirth, B., Mumme, J., 2014. Anaerobic Digestion of Waste Water from Hydrothermal Carbonization of Corn Silage. *Appl. Bioenergy* 1. <https://doi.org/10.2478/apbi-2013-0001>
- Wirth, B., Reza, M.T., 2016. Continuous Anaerobic Degradation of Liquid Condensate from Steam-Derived Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4, 1673–1678. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01607>
- Xue, G., Kwapinska, M., Kwapinski, W., Czajka, K.M., Kennedy, J., Leahy, J.J., 2014. Impact of torrefaction on properties of *Miscanthus×giganteus* relevant to gasification. *Fuel* 121, 189–197. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.12.022>
- Yan, W., Acharjee, T.C., Coronella, C.J., Vásquez, V.R., 2009. Thermal pretreatment of lignocellulosic biomass. *Environ. Prog. Sustain. Energy* 28, 435–440. <https://doi.org/10.1002/ep.10385>
- Yang, B., Zhang, L., Jahng, D., 2014. Importance of Initial Moisture Content and Bulking Agent for Biodrying Sewage Sludge. *Dry. Technol.* 32, 135–144. <https://doi.org/10.1080/07373937.2013.795586>
- Yokoyama, S., Matsumura, Y., 2008. *The Asian Biomass Handbook; A Guide for Biomass Production and Utilization*. The Japan Institute of Energy, Tokyo.
- Yu, J., Tahmasebi, A., Han, Y., Yin, F., Li, X., 2013. A review on water in low rank coals: The existence, interaction with coal structure and effects on coal utilization. *Fuel Process. Technol.* 106, 9–20. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.051>
- Zhai, Y., Peng, C., Xu, B., Wang, T., Li, C., Zeng, G., Zhu, Y., 2017. Hydrothermal carbonisation of sewage sludge for char production with different waste biomass: Effects of reaction temperature and energy recycling. *Energy* 127, 167–174. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.116>
- Zhang, S., Chen, T., Xiong, Y., Dong, Q., 2017. Effects of wet torrefaction on the physicochemical

properties and pyrolysis product properties of rice husk. *Energy Convers. Manag.* 141, 403–409. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.10.002>

謝辞

本論文は著者が北海道大学 大学院農学院 博士後期課程在学中に行った研究の成果をまとめたものです。博士学位論文の完成に至るまで、多くの方々のご理解、ご支援を賜りました。以下に感謝の気持ちを込めて、お名前とお世話になった内容を列挙し、謝辞に代えさせていただきます。

岩淵 和則 教授（北海道大学 大学院農学研究院）には本論文の主査として、さらには博士後期課程の間、本研究課題に関する直接の指導教員としてご指導いただきました。

野口 伸 教授（北海道大学 大学院農学研究院）および小関 成樹 准教授（北海道大学 大学院農学研究院）には本論文の副査として御校閲ならびに貴重なご助言をいただきました。

循環農業システム工学研究室の学生、先輩方にはお世話になりました。特に共に実験を進めていただいた同研究室の高田 優祈 氏、太田 薫平 氏、前杵 直宏 氏、佐々木 いづみ 氏にはお世話になりました。和田 友則 技術職員（北海道大学 大学院農学研究院）には実験装置の改良や修理にご尽力頂きました。

本研究は（株）谷黒組、JSPS 特別研究員奨励費 17J00272、ヤンマー資源循環機構 K29011 の助成を受けて実施することができました。とくに谷黒 克守 氏（（株）谷黒組）には本研究の意義についてご理解頂き、さらには多大なるご支援をいただきました。心より感謝申し上げます。

最後に、博士後期課程進学に理解を示し、常に支えていただいた両親に深く感謝いたします。