HOKKAIDO UNIVERSITY

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［全文の要約］
Author(s)	伊藤, 貴則
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(農学)
Dissertation Number	甲第13327号
Issue Date	2018-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/71847
Type	doctoral thesis
File Information	Takanori_Itoh_summary.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

博 士 論 文 の 要 約

博士の専攻分野の名称： 博　士（農学）　　氏名　　伊　藤　　貴　則

学　位　論　文　題　名

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

１．序論

家畜ふん尿や食品廃棄物などの廃棄物系バイオマスは日常的に発生し，かつその賦存量が大きいことからそれらの積極的な利活用が望まれる。一方で，廃棄物系バイオマスは高水分状態で発生するのが普通であるため，貯蔵性や輸送性が悪く，結果的に資源化やエネルギー化が十分になされていない現状にある。そこで本研究は半炭化プロセスにより，取り扱い難い廃棄物系バイオマスを取り扱いやすくかつ付加価値の高いバイオ炭へと変換することを目指した。半炭化はバイオマスを無酸素環境のもと 200–300 ℃ の温度域で適度に熱分解し，炭素含有率の高い固形物，いわゆるバイオ炭を製造する熱化学的変換プロセスである。一般にバイオマスが半炭化プロセスを経ることで，炭素含有率や高位発熱量（higher heating value, HHV）の増加が見られ，その性質は石炭へと近づくことが知られている。また，半炭化プロセスに伴い乾燥と減量化も達成されるため，バイオ炭の貯蔵性や輸送性は著しく向上し，例えば農業分野で発生したバイオマスを石炭火力発電所などで利活用するといった，廃棄物系バイオマスの新たな利活用方法が期待される。このように半炭化はバイオマスの品質を向上させることができる確かな技術ではあるものの，バイオマスの乾燥や熱分解に外部から多くの熱エネルギーを投入する必要があるといった課題を抱える。特に乾燥プロセスに要するエネルギー量は半炭化プロセス全体の中でも最も大きく，高水分の廃棄物系バイオマスは半炭化の原料には不向きと考えられてきた。そこで本研究は廃棄物系バイオマスにも適用可能な省エネルギーな半炭化技術を開発することで，廃棄物系バイオマスのさらなる利活用推進に資することを目的として行われた。

２．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

はじめに従来の半炭化に比べてはるかに低い温度域である 100 ℃ 以下でバイオ炭の作成を目指した。この技術は木質チップ堆積置場で生じている現象に着想を得ており，現場では木質チップが 90 ℃ 程度の温度域を数ヶ月間維持することで，自然と炭化物のような物質へと変換されている。したがって，この現象を明らかにし，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。一般にバイオマスの熱分解は 200 ℃ 以上でしか進ま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 ℃ 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）が重要な役割を担っていると予想した。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おり，酸素分子が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_2 や揮発性脂肪酸など比較的多くの酸素原子を含む物質へと分解される。これはすなわち，LTO を進めることでバイオマス中の酸素原子が取り除かれ，残存した固形物中の炭素含有率が高くなり，その組成が炭へと近づいていくことを示唆している。さらに LTO に必要な酸素を通気によって外部から供給することでバイオマスの乾燥も同時に進むと考えられる。このような経緯から，LTO による 100 ℃ 以下でのバイオマスの炭化が行えると想定した場合，バイオマスの乾燥と分解を 1 つのプロセスに統合できると考えられ，省エネルギーなバイオ炭製造につながると期待できる。以上のことから以下の仮説が導き出され，ここではその仮説の検証を進めた。

<u>仮説</u>

有酸素雰囲気下のもと 100 ℃ 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。

仮説の検証にあたり，乳牛ふん（63% wet basis (wb)）に一定流量の空気を供給しながら 90 ℃ 一定温度で加熱し，反応前後の試料の元素組成や HHV の変化を調べた。また，酸化分解と乾燥プロセスの詳細を把握するため，反応中に排出される CO_2 や O_2 濃度の測定に加え，液体分の質量と pH の測定，さらには揮発性脂肪酸の定性分析を行った。その結果，7 週間程度かけ

て，乳牛ふんの乾燥と分解が同時に進むことを確認した。バイオマス分解は低温酸化プロセスによって達成され，CO_2 や H_2O，酢酸などが主な分解生成物として検出された。これらの成分は従来の半炭化においても放出されることが知られており，100 ℃ 以下で行われるプロセスを用いた場合でも，200 ℃ 以上で行われる半炭化と同様のバイオマス分解が生じていることが示唆された。プロセス終了後に回収された残存固形物の元素組成比を調べた結果，乳牛ふんは泥炭に似た物質へとその組成が変化していた。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 HHV に顕著な変化は認められなかった。この要因として酸化分解による炭素の損失割合に対して，酸素の除去が十分に進まなかったことが挙げられた。以上のことから，100 ℃ 以下での酸化的プロセスではバイオマスの顕著な質向上は見込み難いものの，バイオマスの乾燥と適度な分解によって，泥炭と似た固形物へと改質し安定化させることが可能であることを示した。

３．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及ぼす影響について調べ，以下の結果が得られた。

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 ℃ に存在し，最低でも 80 ℃ 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 ℃ 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 ℃，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寄与しないことが明らかとなった。

４．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

バイオ炭製造を 100 ℃ 以下で進める方法論では，得られる固形物の品質が十分でないこと，さらには長期の反応時間が要求されるなどの課題が残された。この課題の解決を目指し，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。自己発熱型半炭化法は LTO 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抽出しているため，高水分材料にも適用しやすいシステムと言える。

考案システムについて検討したところ，300 ℃ 以上に至るバイオマスの自己昇温反応を確認した。プロセスの途中に乾燥が進んだことにより乾燥状態のバイオ炭を回収することができた。得られたバイオ炭の元素分析を進めたところ，自己昇温の過程でバイオマスから酸素と水素の除去が進み，200 ℃ では泥炭，250 ℃ と 300 ℃ では褐炭と同じような元素組成を示した。ただし，バイオ炭の灰分率が高かったため，乾物基準の HHV は減少する結果となった。したがって，バイオマスの分解を抑えつつ，より燃料としてふさわしいバイオ炭を作成できる条件を見つけ出すことが課題として残された。

５．総括

本研究は高水分廃棄物系バイオマスのバイオ固形燃料化を進めるため，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 ℃ 以下で達成されることや，300 ℃ 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示した。