ー資料（Note）ー

二重釜式熱分解ガス化装置により生じた熱分解残さの性質

本間　千晶　　吉田　華奈[*1]　　阿部　龍雄[*2]
猪子　純一[*3]　　武下　昌廣[*4]　　小島　康夫[*5]

Properties of Thermolytic Residue from Double Kiln System Thermolysis Gasification Plant

Sensho HONMA　　Kana YOSHIDA　　Tatsuo ABE
Jun'ichi INOKO　　Masahiro TAKESHITA　　Yasuo KOJIMA

The double kiln system (boiler-type) plant is a thermolysis gasification plant aimed for flammable gas and oil from organic materials. The physical and chemical properties (specific surface area and micropore volume, toluene and ammonia adsorption ability and so on) of the thermolytic residue and the properties of bending strength of thermolytic residue boards were determined for the development of thermolytic residue's use. It was shown that the thermolytic residue from wood had properties similar to charcoal heat-treated at the same temperature by these examinations. A board made from the thermolytic residue had sufficient bending strength when conditions were appropriate.

Key words:　thermolysis gasification plant, biomass energy, thermolytic residue
熱分解ガス化装置，バイオマスエネルギー，熱分解残さ

二重釜式熱分解ガス化装置は，各種有機材料を可燃性ガスと油に転換する装置である。本研究では熱分解過程で生じる残さの用途開発に向け，本装置により生じた木質材料等の熱分解残さの比表面積および細孔容積，トルエンおよびアンモニアに対する吸着性能，成型物の曲げ強度特性等の物性評価を行った。その結果，木質材料の二重釜式熱分解装置による熱分解残さは，ガス吸着に関する性質において，一般的な木炭と類似の傾向を示した。また，適切な条件設定により，一定の強度を持つ成型物の製造が可能であった。

1.　緒言

近年，地球温暖化対策の一環として，バイオマスエネルギーが注目されている。それに伴いバイオマスおよび有機性廃棄物のエネルギー変換技術の進歩は目覚ましく，様々なガス化，液化装置が提案されている。

国内でエネルギー変換の原料となりうる木質材料の一例として，林地残材，建設発生木材，工場廃材

等の発生量について試算されている[1)]。それによると，年間発生量は，林地残材が約370万トン，建築解体材等の建設発生木材が約460万トン，製材工場等残材が約500万トンと推定されている。これらについて家畜敷料やボード等としての再資源化も進んでいるが，発生量が膨大であることから，エネルギーへの変換技術の確立は木質未利用材の有効利用の観点からも重要な問題である。

猪子らは，有機性廃棄物の減容化，資源化を図る目的で，二重釜式熱分解ガス化装置を考案した[2-6)]。かかる装置は主として熱分解によるガス化，液化の反応を，バッチ式外熱方式により完全閉鎖系で行うこと，水蒸気によるクラッキングを利用したガス化効率の向上等を特徴としている。また，この方法によりダイオキシン等の放出も防止するとしている。使用原料として，木質材料のほか，稲わら，もみ殻など農産廃棄物，プラスチック廃材も利用可能としている。

装置開発においてガス，液化油の収率および質の向上が重要であることは言うまでもないが，エネルギー変換コストの軽減，ゼロエミッションの観点から熱分解残さの性状解明，用途開発も重要である。本報告では，木質バイオマスを原料とした場合の，熱分解過程で生じた残さの用途開発に向け，細孔特性，ガス吸着性能，成型性等熱分解残さの諸性質について検討した。プラスチック系廃棄物についても，有機性廃棄物の熱分解残さ特性の一例として，同様に評価した。

なお本研究の一部は第12回日本エネルギー学会大会（2003年7月　札幌市）で発表した。

2.　実験

2.1　熱分解処理装置

熱分解処理装置として，プラント機工（株）製二重釜式熱分解ガス化装置PK-W1を使用した。PK-W1は，処理容量約1m^{3}の横型回転式装置である。

2.2　供試材料

供試材料として北海道内自生のエゾノカワヤナギ（*Salix miyabeana*）（以下ヤナギ），およびプラスチック系廃棄物を使用した。

ヤナギは伐採後裁断し，未乾燥のまま，樹皮，枝条とともに使用した。

プラスチック系廃棄物は組成が明確でないため必ずしも再現性はないが，有機性廃棄物の熱分解残さ特性評価の一例として，プラスチック系廃棄物（以下廃プラスチック），プラスチック系廃棄物と生ゴミの混合物（以下廃プラスチック・生ゴミ混合物）の2種を用いた。

2.3　処理条件

昇温速度をおよそ4℃/分とし，750℃付近の温度領域で4～5時間保持後自然放冷した。

2.4　工業分析

得られた熱分解残さについてJIS M 8812石炭類及びコークス類工業分析法[7)]に従い，水分，揮発分，灰分を定量し，固定炭素百分率を算出した。

2.5　電気抵抗率

三和電気計器（株）製デジタルテスターPC500を用い，各熱分解残さの電気抵抗率を測定した。廃プラスチック，廃プラスチック・生ゴミ混合物の熱分解残さの電気抵抗率については，後述の熱圧成型物（バインダー配合率10%）を使用し測定した。

2.6　pH

JIS K 1474活性炭試験方法[8)]に従い測定した。

2.7　細孔特性

測定用試料として，熱分解残さを粉砕し，100meshより細かい画分を0.1g用いた。

測定装置としてベックマン・コールター社製オムニソープ100を用い，連続容量法により窒素吸脱着等温線を得た。吸着等温線からBET法により比表面積値，細孔容積を算出した。

2.8　ガス吸着試験

吸着対象としてトルエン，アンモニアの2種を使用した。測定用試料として熱分解残さを粉砕し，100meshより細かい画分を用いた。吸着試験は既報[9)]を参考に，以下のように行った。

2.8.1　トルエン吸着試験

ガラスデシケーター（容量約15L）中にトルエンを注入し，初期濃度を約50ppmに調整した。絶乾試料約1gをガラスデシケーター中に入れ，トルエン濃度の経時変化を検知管により測定した。初期濃度を100として各測定値を換算し，トルエン残存率を算出した。

2.8.2　アンモニア吸着試験

ガラスデシケーター（容量約15L）中にアンモニアガスを注入し，初期濃度を約100ppmに調整した。絶乾試料約1gをガラスデシケーター中に入れ，アンモニア濃度の経時変化を検知管により測定した。初期濃度を100として各測定値を換算し，アンモニア残存率を算出した。

2.9　成型および曲げ試験

熱分解残さは，粉末状および塊状で，比較的もろいため容易に粉末状の材料を得ることができる。均質な粉末が容易に得られる点は，各種成型物製造に好適である。そこで得られた成型物の曲げ試験を行った。

各熱分解残さを粉砕後，粉末フェノール樹脂10および20%（重量比）を配合，プレス温度を130℃，プレス圧を約20MPaとし，成型物を調製した。得られた成型物を用いて，以下の方法で曲げ強度試験を行った。

測定装置として，INSTRON社4466 万能材料試験機を用いた。試験方法は，JIS A 1408建築用ボード類の曲げ及び衝撃試験方法[10] に従った。

3.　結果と考察

3.1　工業分析

各供試材料の熱分解残さの工業分析値を**第1表**に示す。ヤナギの工業分析値は，揮発分が約4%，固定炭素は約82%となった。固定炭素も灰分量を考慮すれば十分高い値であり，同等の処理温度条件の木炭と遜色ない値であった[11]。灰分量が約13%となったが，これは供試材料に樹皮が含まれるためと思われた。

廃プラスチック，廃プラスチック・生ゴミ混合物では，灰分量が極めて多かった。灰分量を除いて考えると，揮発分，固定炭素の値は木炭と同等と思われたことから，供試材料の熱分解，ガス化とともに炭化と同様の反応が進行したと推察された。灰分量については，プラスチックのみでこれほど多くなるとは考えにくいので，廃棄物回収時に他の材料が混入したためと推察された。

3.2　電気抵抗率

熱分解残さの電気抵抗率は，**第2表**に示すように15 ～ 87Ωcm となり，いずれも 600 ～ 700℃処理による木炭と同等と考えられた[12]。熱分解残さについても木炭等製造時と同様に導電性が高まることが示された。

3.3　pH

熱分解残さのpHは，**第3表**に示すようにいずれもアルカリ性となった。一定以上の温度で処理した木炭と同様の傾向であった[13]。

3.4　細孔特性

比表面積値と細孔容積値を**第4表**に示す。ヤナギ熱分解残さの比表面積値は約320m^2/gとなった。一般的な木炭の比表面積値は100～400m^2/gと言われている[14]ことから，これと比べ遜色ない数値と言える。また吸着等温線，細孔容積等から，マイクロ孔が発達していることが示された。したがって本実験で得られた熱分解残さは木炭と同等の多孔性を有

第 1 表　熱分解残さの JIS M 8812 工業分析結果
Table 1. Results of proximate analysis (JIS M 8812) of thermolytic residue.

供試材料 Raw material	水分（%） Moisture	揮発分（%） Volatile matter	灰分（%） Ash	固定炭素（%） Fixed carbon
ヤナギ *Salix miyabeana*	0.94	3.99	12.96	82.11
廃プラスチック Waste plastic	6.56	4.88	39.11	49.45
廃プラスチック・生ゴミ混合物 Waste plastic, garbage mixture	4.19	4.28	37.81	53.72

第 2 表　熱分解残さの電気抵抗率
Table 2. Electrical resistivity of thermolytic residue.

供試材料 Raw material	電気抵抗率（Ωcm） Electrical resistivity
ヤナギ *Salix miyabeana*	14.7
廃プラスチック Waste plastic	87.0
廃プラスチック・生ゴミ混合物 Waste plastic, garbage mixture	23.4

第 3 表　熱分解残さの pH
Table 3. pH of thermolytic residue.

供試材料 Raw material	pH
ヤナギ *Salix miyabeana*	11.4
廃プラスチック Waste plastic	8.4
廃プラスチック・生ゴミ混合物 Waste plastic, garbage mixture	8.9

第４表　熱分解残さの比表面積および細孔容積
Table 4. Specific surface area and micropore volume of thermolytic residue.

供試材料 Raw material	比表面積（m²/g） Specific surface area	細孔容積（mL/g） Micropore volume
ヤナギ *Salix miyabeana*	324.9	0.149
廃プラスチック Waste plastic	24.3	0.051
廃プラスチック・生ゴミ混合物 Waste plastic, garbage mixture	10.3	0.034

し，吸着材等としての機能が期待される。

一方，廃プラスチック，廃プラスチック・生ゴミ混合物の熱分解残さでは，ヤナギで示されたほど顕著な細孔構造の発達は認められなかった。

3.5　ガス吸着性能

各熱分解残さのトルエン吸着試験結果を**第1図**に示す。ヤナギ熱分解残さでは，120分後にトルエン濃度が検出限界値以下となった。本実験で得られた熱分解残さの持つ細孔特性は，トルエン吸着に有効であった。細孔構造が発達していない廃プラスチックの熱分解残さでは，十分な吸着性能は認められなかった。

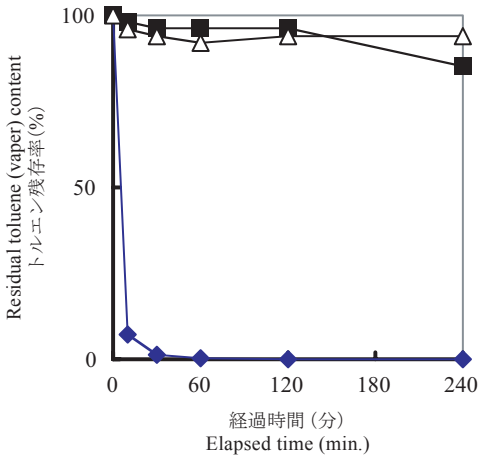
各熱分解残さのアンモニア吸着試験結果を**第2図**に示す。ヤナギおよび廃プラスチック，廃プラスチック・生ゴミ混合物の熱分解残さとも，試験開始240分経過後におけるアンモニア残存率は36～78%であった。

ヤナギ熱分解残さは，トルエン吸着には効果的であった一方，アンモニア吸着能は必ずしも高いとは言えないという傾向が示された。これは，本試験と同様の温度領域で熱処理された木炭と類似の性質と言える[15)]。

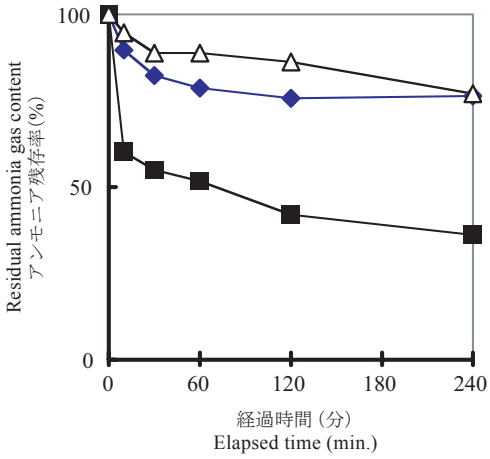
3.6　成型および曲げ試験結果

成型物の曲げ試験結果を**第3図**に示す。ヤナギ熱分解残さでは，曲げ強度は1.3～6.4（MPa），曲げヤング係数は0.4～1.9（GPa）となり，バインダー配合比の増加に応じ，曲げ強度も増大した。

熱分解残さを原料とする場合も，バインダー配合比や熱圧条件等の適切な設定により，一定の強度を持つ成型物が製造可能と考えられた。



第１図　熱分解残さのトルエン吸着試験結果
Fig. 1. Toluene adsorption test of thermolytic residue.
凡例）◆：ヤナギ
■：廃プラスチック
△：廃プラスチック・生ゴミ混合物
Legend) ◆ : *Salix miyabeana*
■ : Waste plastic
△ : Waste plastic, garbage mixture

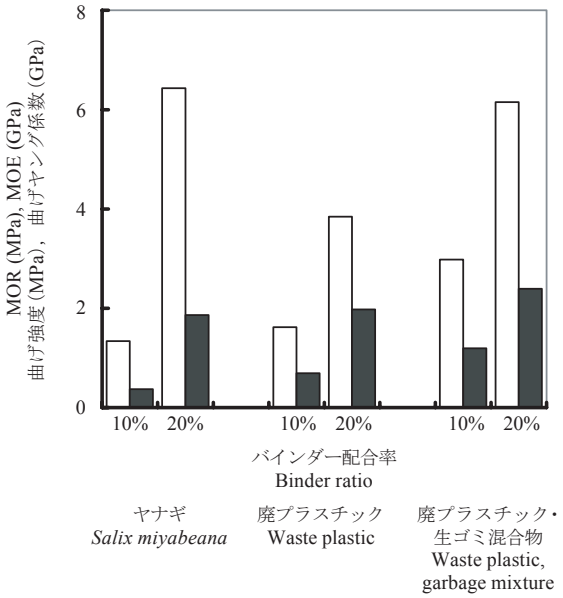


第２図　熱分解残さのアンモニア吸着試験結果
Fig. 2. Ammonia adsorption test of thermolytic residue.
凡例）◆：ヤナギ
■：廃プラスチック
△：廃プラスチック・生ゴミ混合物
Legend) ◆ : *Salix miyabeana*
■ : Waste plastic
△ : Waste plastic, garbage mixture

4.　結論

二重釜式熱分解ガス化装置による，木質材料の熱分解ガス化処理残さの性質について検討した。その結果，以下の点が明らかになった。

1．熱分解残さの諸性質を検討した結果，電気抵抗の低下，pH値がアルカリ性となることが観察されたことから，木炭と同様に炭素化が進行する



第3図　熱分解残さ成型物の曲げ強度特性

Fig. 3. Modulus of Rupture (MOR) and Modulus of Elasticity (MOE) of thermolytic residue boards.

凡例）□：曲げ強度
■：曲げヤング係数
Legend) □ : MOR
■ : MOE

と考えられた。ヤナギ熱分解残さでは，細孔の発達等も確認された。

2．ヤナギ熱分解残さは，ガス吸着に関する性質において，木炭と類似の傾向を示した。

3．適切な条件設定により，一定の強度を持つ成型物を製造可能であった。

文　　献

1）農林水産省：“第8回 バイオマス・ニッポン総合戦略推進アドバイザリーグループ会合 第6回 バイオマス・ニッポン総合戦略推進会議 配布資料”，http://www.maff.go.jp/j/biomass/b_advisory/ad_dai8/pdf/siryou03-2.pdf, 2006.

2）猪子純一：特開平09-194850（1997）.

3）猪子純一：特開平09-225242（1997）.

4）猪子純一：特開平09-328686（1997）.

5）猪子純一：特開平11-201422（1999）.

6）猪子純一，伊藤太郎：特開平11-240980（1999）.

7）（財）日本規格協会：“日本工業規格 JIS M 8812 石炭類及びコークス類工業分析法”，1993.

8）（財）日本規格協会：“日本工業規格 JIS K 1474活性炭試験方法”，1991.

9）炭素材料学会編：“最新の炭素材料実験技術（物性・材料評価編）”，リアライズ理工センター，2003，p.31.

10）（財）日本規格協会：“日本工業規格 JIS A 1408建築用ボード類の曲げ及び衝撃試験方法”，2001.

11）（独）森林総合研究所監修：“木材工業ハンドブック”，丸善，2004，pp.1014-1015.

12）（独）森林総合研究所監修：“木材工業ハンドブック”，丸善，2004，pp.1017-1018.

13）木材炭化成分多用途利用技術研究組合編：“木炭と木酢液の新用途開発研究成果集”，1990，pp.27-44.

14）（株）NTS編：“廃棄物の炭化処理と有効利用”，2001，pp.3-28.

15）本間千晶：ウッディエイジ 638号，1A-5A（2006）.

－利用部　化学加工科－

－*1：元 利用部　化学加工科－

－*2：企画指導部　普及課－

－*3：元 プラント機工株式会社－

－*4：プラント機工株式会社－

－*5：北海道大学大学院農学研究科－

（原稿受理：08.4.2）