

令和元年6月24日現在

機関番号：21401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06128

研究課題名(和文)リアルタイム内部可視化手法を用いた固体燃料の非定常熱分解メカニズムの解明

研究課題名(英文) Internal Visualization of wooden biomass during nonstationary pyrolysis using synchrotron x-ray

研究代表者

大徳 忠史(Daitoku, Tadafumi)

秋田県立大学・システム科学技術学部・助教

研究者番号：40452049

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：物質中で起こる物理変化や化学反応を解析することを目的とした熱分析手法は古くから行なわれているものの、物質内部の構造を知ることはできない。特に内部が変化していく様子は不明である。特に X線CTによるイメージングは、スキャン中に対象が動いてしまうと正確な画像の再構成が行なえず、しかも高解像度で精度の高いCT計測は時間がかかる。本研究では高輝度な放射光光源を適用し、熱分解過程にある木材の三次元的な解析を実施し内部構造変化の追跡が行なえる可能性を示し、像の輝度値と重量変化の相関関係を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱分解時のバイオマス内部の構造変化を高い空間分解能で非定常計測し、重量の変化を同時に計測したことは、現状では精度に問題があるもののバイオマス内部における熱分解速度の定量的な評価を実施できる可能性を示唆した。本研究では、測定対象として木質系バイオマスを取り扱ったが、熱分解や気相燃焼・表面燃焼を含んだ機構は他の固体の多くにおいても共通して見られるものであり、本研究での手法やデータは木質系バイオマスのみならず可燃性固体一般へ適用できる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：The pyrolysis rate and the combustion rate of solid fuels are important solid combustion properties. Measurements of the pyrolysis rate and the composition of polymer have been used by the thermogravimetric analysis (TG) and the differential thermal analysis (DTA) in previous study. However, it's difficult to know the condition of the inside, in particular, the changing internal structure is unclear. When a target moves during scan, a correct image can't reconstruct. Generally, the CT measurement in high spatial resolution takes long time. As a purpose to measure sample with high-speed X-ray CT, ultrahigh-speed CT of less than 10 seconds per CT was carried out. To visualize changing internal structure of wood in real-time with thermal pyrolysis was tried and analyzed. And the correlation of the luminance value and the weight were indicated during pyrolysis.

研究分野：熱工学

キーワード：イメージング 熱分解 熱物質移動 固体燃焼

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

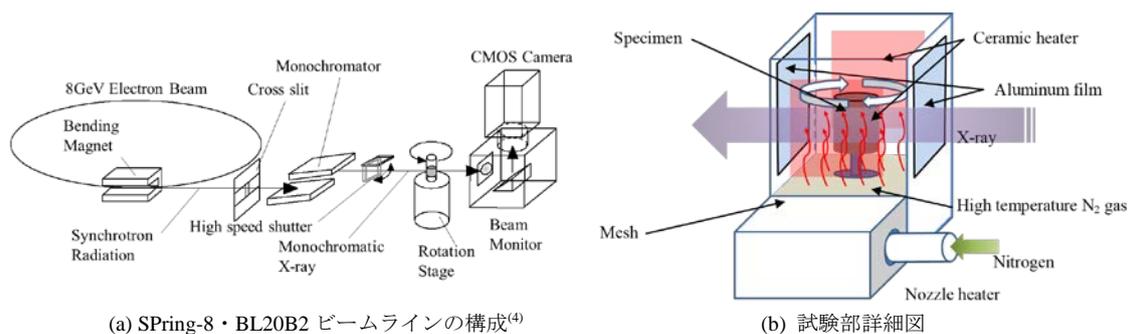
バイオマスなど固体燃焼において、熱分解速度は重要な特性値の一つである。従来、熱分解速度の計測には、熱重量計測 (TG) や示差熱量計測 (DTA) が用いられてきた⁽¹⁾、これらの手法では、試料と雰囲気温度が温度平衡状態となることを前提としている。しかしながら、燃焼場のように急激な加熱を伴い試料内部に温度分布が存在する条件下では、TG や DTA を用いた結果からは熱分解過程の正確な評価は困難である。バイオマス本体への入熱により発生した熱分解ガスと周囲空気との間で気相燃焼が生じると同時に、バイオマス表面において表面燃焼が進行する。吸熱反応である熱分解反応は気相燃焼、表面燃焼を熱源とするが、熱分解ガス発生量が増加すると気相燃焼の発熱量も変化するため、バイオマス内部の構造および温度分布が影響を受け、結果として熱分解速度のさらなる変化が生じる。このように、熱的に厚みを持ったバイオマス内部においては非定常性の強い現象となっているはずである。構造や温度分布が時々刻々と変化するような条件下においては、バイオマス内部の状況の変化をリアルタイムで観測することは一般的に極めて困難であるが、現象理解において極めて重要な課題である。

2. 研究の目的

本研究では、不均一な温度分布を有する木質系バイオマスの内部を、高輝度放射光を利用してリアルタイムで非破壊可視化計測し、バイオマス内部の非定常変化を観測するとともに、バイオマスの熱分解および燃焼メカニズムの詳細な解明を目指す。

3. 研究の方法

研究代表者らの従来の研究で、熱分解過程にある木質バイオマス内部の非破壊リアルタイム X 線透過計測を高輝度放射光施設 SPring-8/BL20B2 ビームライン (図 1 (a)) で試み、計測手法の構築を行ないその有効性を検証してきた⁽²⁻³⁾。図 1(b)の小型高温加熱炉をビームラインの実験ハッチ内の X 線照射部とシンチレーター間の回転ステージの上に設置し、熱分解過程にある木材の連続 X 線透過像が撮影可能とした。試料は回転ステージに石英ガラス製の試料台を立て炉内に設置され、また、回転ステージと小型高温加熱炉が独立しているため、試料台のみが回転することにより X 線 CT 撮影も可能となった。木質バイオマスの熱分解温度以上 (500 °C 付近) まで昇温させるため X 線透過窓は軽金属の箔とし、高温加熱炉内はノズルヒーターからの高温窒素と補助ヒーターにより一定の速度で昇温制御できるようにした。高温窒素は整流メッシュを通し一様流とした。なお、窒素雰囲気とすることにより、気相での有炎燃焼が起こらない条件で行なった。重量変化も同時に計測する場合には、回転ステージ上に電子天秤をした。この時、実験環境の都合上 CT 計測は実施できないため、一方向からの透過像を取得した。熱分解前の試料の形状・サイズは直径 5 mm、高さ 5 mm 程度の円柱形状とした。X 線の照射方向は、サンプルの径方向とした。本実験における検出器の空間分解能は、結像におけるピクセルサイズが実験により 4 ~13.2 μm を選択した。X 線のエネルギー値は、木材の主構成成分であるセルロース (軽元素の炭素) の計測を主眼として 15 keV を選択し、マーカ粒子を含む試料の場合には 25 keV を選択した。



(a) SPring-8・BL20B2 ビームラインの構成⁽⁴⁾

(b) 試験部詳細図

図 1 実験装置概要

4. 研究成果

表 1 の実験条件 A での、加熱過程のリアルタイム超高速 X 線 CT による計測画像と温度との対応関係について図 2, 3 に示した。図 2 はペレット、図 3 はヒノキ材の結果を示している。(a) は CT 像を高さ方向にスタックした 3 次元画像から輝度で重みづけした重心を算出し、その重心を通る CT 断層位置の画像を、(b) はスタックした 3 次元画像を輝度重心で高さ方向に reslice した画像を示している。ペレットは図 2 のアルファベットに、ヒノキ材は図 3 のアルファベットに対応している。X 線 CT 画像は計測時に得られた全画像の輝度値を規格化し統一してある。画像の白い輝度の高い部分が X 線を吸収している部分であり、暗くなるにつれて X 線が透過しやすくなっていることを示している。昇温プロファイルは、木材試料中の湿分を除去する目的で 110 °C で 20 分間維持し、その後、30 °C/min で 450 °C まで昇温させたのちにヒーターの電源を切った。

表 1 実験条件

Condition	A	B
Energy (keV)	15	25
Pixel size (μm/pixel)	13.2	3.94
Exposure time (ms)	5	8
Number of projection (/180°)	900/180	450/180

図2のペレットの結果を見るとX線CT画像AからEまでは目立った変化は見られないが、X線CT画像Fでは少しずつ外径が小さくなっている様子が見られ、また内部の隙間(割れ)が大きくなっているのがわかる。X線CT画像G・Hでは明らかに小さくなっている様子が見られる。図2(a)の輝度値の高い粒子Xに着目すると、試料の外側にあった粒子は加熱とともに内側へ移動しているようである。かつ試料の気化に伴いペレットの外周へ近づいていることが分かる。図2(b)の画像を見ると、ペレットの外周近傍に輝度値の高い粒子が見られるが、ペレットとともに移動しているが外部へ排出されていないようである。

図3よりヒノキ材ではX線CT画像AからEまでは試料の変化は観察されていない。しかしながらX線CT画像F・Gでは少しずつ外径が小さくなっている様子が見られ、輝度も若干落ちている様に見える。X線CT画像Hでは大きく形状が変化しており、輝度も落ちている。また、木目の方向に大きく変化するようである。ペレットとヒノキ材ともにX線CT画像F付近から目に見えるほど収縮しているため、300℃から350℃の間で急速に熱分解が進行していることがわかる。

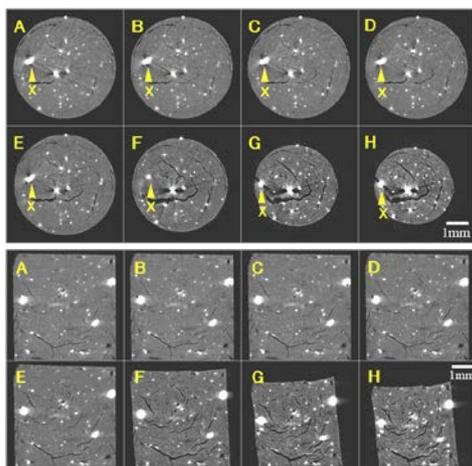


図2 ペレットの超高速X線CTによる計測画像と温度の対応

- (a)上段 重心位置のスライス像
- (b)下段重心を通るCT断層位置のスタックスライス像

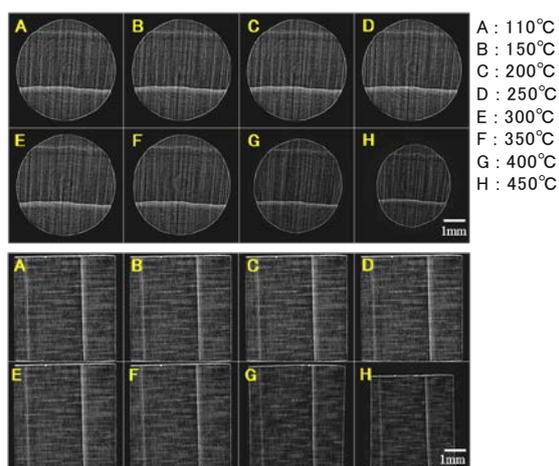


図3 ひのきの超高速X線CTによる計測画像と温度の対応

- (a)上段 重心位置のスライス像
- (b)下段重心を通るCT断層位置のスタックスライス像

図4に実験条件Bで得られたX線CT画像の一例を示す。30℃/minで昇温した。(a)はペレット、(b)はヒノキ材のCT画像である。本条件でのX線CT計測では、高さ方向に約1500枚の断層画像が得られたが、条件Aとは異なり重心位置の算出は困難であった。これは、混入している金属粒子を考慮しエネルギー値を大きくしたことにより、試料を透過するX線が多くなりコントラストが得られにくくなったことが原因である。加熱により木材試料が変形するため断面の追跡が行えていない。しかしながら、実験条件Aに対してアーチファクト(X線透過率が周囲の物質と大きく異なるものが存在すると、透過率の低い物質付近から発生してしまう現象)の発生は改善した。また、実験条件Bは有効空間分解能を上げたためピクセル数が増大し、計測時のデータの伝送が間に合わず、1CT当たりの撮像数が450shotとなった。得られた画像について、条件Aと同様に、画像の白い輝度の高い部分がX線を吸収しており、暗い部分はX線が透過している。図の左側は加熱炉内温度が120℃のときのCT画像であり、右側は410℃のときのCT画像を示している。

ペレット・ヒノキ材ともに、施した孔加工の状態を観察することができている。また、ペレット・ヒノキ材ともに加熱していく過程で形状が小さくなり、変形していることが分かる。実験条件Bにおいてもペレットの内部には明らかに白く輝度が高い部分があり、混入している金属をX線が透過せず吸収している様子が見られる。また、内部の割れもはっきりと観察できている。また、ペレットでは加熱による径方向への収縮はどの方向からとも概ね同様であると思われる。また、内部には空隙(割れ)が至る所に発生している。孔の形状は初期の円形を保ったまま径が小さくなった。

ヒノキ材では仮導管の構造および木目(白△の位置)が観察できている。加熱に伴う形状の変化は、図のように楕円のような形状に変形している様子が観察できた。特に木目に対して水平に大きく変形していく傾向が見られた。また、加熱により孔の形状も初期の円形から木目に対して水平な方向に収縮して

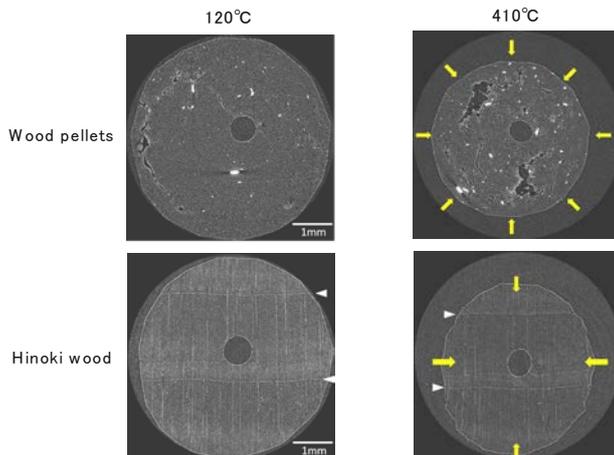


図4 条件Bでの超高速X線CTによる計測画像

おり、試料内部へも加熱による影響が現れていることを示唆しているものと思われる。

図 5, 6 に熱分解で変形してゆく試料の重心移動のグラフの一例を示す。図 5 はヒノキ材、図 6 はペレットの結果を示している。(a)は 110 °C~450 °C の重心移動の 3 次元グラフ、(b)は高さ方向の重心移動と温度の関係である。(a)のグラフを見ると、ヒノキ材、ペレットともに重心は熱分解に伴い不規則に移動している様子がわかる。昇温開始から終了時の X-Y 重心はあまり変化していないように見える。本実験では、木材内の熱分解は不均一に進み、最終的には均等に熱分解して X-Y 重心は同じ位置に戻っていた。(b)のグラフを見ると、ペレットでは重心位置が 150 °C 付近から下方に移動している様子がわかる。ヒノキ材では 350 °C 付近から徐々に上方に移動し 400 °C 付近から下方に移動している様子がわかる。昇温とともに内部圧力が高くなり、熱分解によってヒノキ材内の結合も弱くなったことで、400 °C 付近までは重心が上方に移動したと考えられる。400 °C 以降はヒノキ材の組織の熱分解が進み、ヒノキ材が収縮したことで重心が下方に移動したと考えられる。

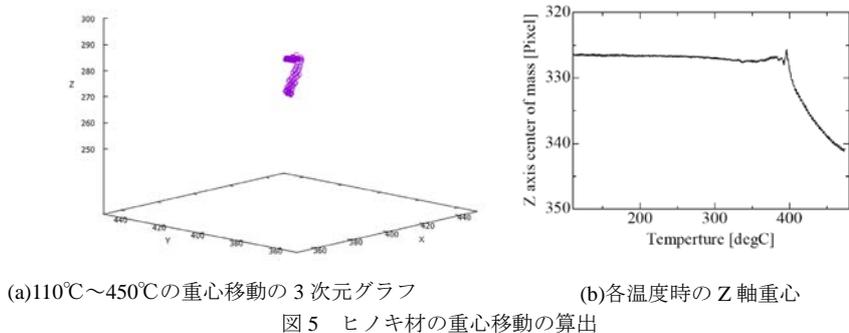


図 5 ヒノキ材の重心移動の算出

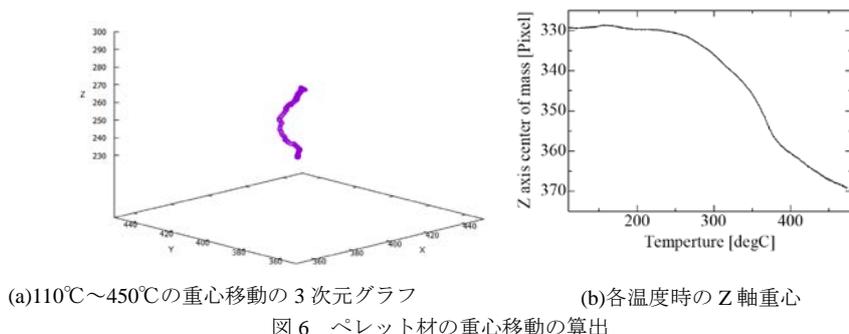


図 6 ペレット材の重心移動の算出

ペレット内に混入した金属微粒子を利用してペレットの熱分解挙動を解析した。重心位置断面の試料側面から 0.6 mm に位置する粒子に着目し、各温度時の重心位置からの距離の変化を算出した。図 7 に試料半径の減少率と重心-粒子間距離の減少率のグラフを示す。グラフを見ると半径、金属微粒子では減少率は一致していない。本結果は膨大な結果の一例であり、今後より広範囲にわたって解析を行っていく必要がある。

昇温速度 10 °C/min, 20°C/min, 40°C/min で試料の重量変化を計測したところ昇温速度が大きいほど、重量の減少率が高くなるのは高温の場合であった。X線の一方向照射による透過計測と重量変化の対応関係は概ね良好な一致を示していた。

しかしながら、本実験の仕様上、炉内温度が高温であること、および下部からの不活性ガスの流入は、試料への流体力学的影響を及ぼすことが分かっており、より高精度な計測を実施するための対策を講じる必要がある。また、熱分解過程において試料の形状変化は不均一であることから、形状変化を含めた内部構造の可視化を実施することが重要であると考えられる。

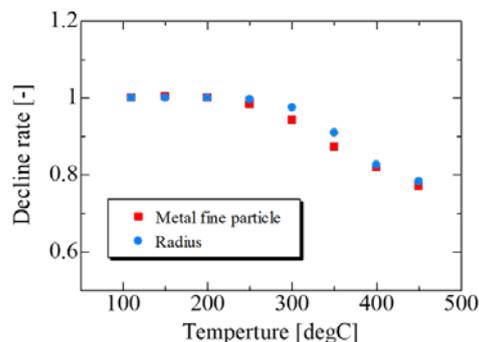


図 7 試料半径の減少率と重心-粒子間距離の減少率

<引用文献>

- (1) 日本エネルギー学会編：バイオマスハンドブック 第2版，オーム社。
- (2) 例えば、大徳忠史，他 5 名，X線ラジオグラフィによる木材内部の非定常熱分解挙動計測，第 52 回日本伝熱シンポジウム講演論文集，CD-ROM-No. B212，福岡（2015.06）
- (3) 例えば，T. DAITOKU, Y. OGAMI, Real-time internal observation of wooden biomass in transient pyrolysis by using synchrotron X-ray, Proc. of 26th International Symposium on Transport Phenomena, Austria, Leoben, USB (2015.9).
- (4) Uesugi, Takeuchi, and Suzuki, Journal of Physics: Conference Series, Vol.186, No.1, 012050 (2009).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Tadafumi Daitoku, INTERNAL VISUALIZATION OF WOODEN BIOMASS DURING NONSTATIONARY PYROLYSIS USING ULTRAHIGH-SPEED X-RAY CT, Proceedings of 28th International Symposium on Transport Phenomena, USB-23, Peradeniya, Sri Lanka(2017.9), 査読有.
- ② Tomohiro Takahashi, Tadafumi Daitoku, Takashi Tsuruda, Behavior of the flame spread along a thin paper-disk in a narrow space, Proceedings of the Combustion Institute, 36(2) : 3011-3017(2017), 査読有.
- ③ Tadafumi Daitoku, Tomohiro Takahashi, Takashi Tsuruda, Horizontal flame spread along a thin paper-disk in a narrow space, 26th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems, USB-1047, Boston, MA, USA, (2017.7) , 査読有.

[学会発表] (計 10 件)

- ① 村井晃大, 大徳忠史, 鶴田俊, 大上泰寛, 熱分解により変形する木材内部の三次元的追跡, 第56回日本伝熱シンポジウム, USB-G121, 徳島(2019.5).
- ② 村井晃大, 大徳忠史, 鶴田俊, 大上泰寛, 平林玄太郎, 昇温条件と放射光 X 線を用いたイメージングによる固体の気化特性, 第56回燃焼シンポジウム, CDROM-C334, 堺(2018.11).
- ③ 村井晃大, 大徳忠史, 鶴田俊, 大上泰寛, 平林玄太郎, 放射光による超高速 X 線 CT を適用した固体内部構造の変化の可視化, 第56回燃焼シンポジウム, CDROM-C333, 堺(2018.11).
- ④ 村井晃大, 大徳忠史, 鶴田俊, 超高速 X 線 CT による熱分解過程の固体内部の可視化, 第55回日本伝熱シンポジウム, USB-E111, 札幌(2018.5).
- ⑤ 大徳忠史, 鶴田俊, 田中晴隆, 高橋智浩, 薄い可燃性固体表面の流れ場, 第55回燃焼シンポジウム, USB-C312, 富山(2017.11).
- ⑥ R. Sasaki, G. Hirabayashi, Y. Ogami, T. Daitoku, H. Nakamura, Reaction Rate of Thermal Pyrolysis for Thermally -Thick Wood Biomass, The Seventeenth International Symposium on Advanced Fluid Information (AFI-2017), IFS Collaborative Research Forum, November 2017, Sendai.
- ⑦ 高橋智浩, 大徳忠史, 鶴田俊, 可燃性固体と床面の距離が燃え拡がり擾乱発生に与える影響, 第54回燃焼シンポジウム講演論文集, C322, 仙台(2016.11).
- ⑧ 佐々木凌介, 大上泰寛, 大徳忠史, 熱分解中木質バイオマスの密度計測, 第54回燃焼シンポジウム講演論文集, C232, 仙台(2016.11).
- ⑨ R. Sasaki, T. Daitoku, Y. Ogami, H. Nakamura, Observation of Inside of Wooden Biomass during Thermal Pyrolysis by Synchrotron X-ray, IFS Collaborative Research Forum (AFI-2016), CRF-72, Sendai (2016.10).
- ⑩ 高橋智浩, 大徳忠史, 鶴田俊, 可燃性固体が燃え拡がる狭い空間内の流れ場の可視化, 平成28年度日本火災学会研究発表会, A36, pp.202-203, 長岡(2016.5).

[図書] (計 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

○取得状況 (計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：大上 泰寛

ローマ字氏名：Ogami Yasuhiro

所属研究機関名：秋田県立大学

部局名：システム科学技術学部

職名：准教授

研究者番号（8桁）：00375122

(2)研究分担者

研究分担者氏名：鶴田 俊

ローマ字氏名：Tsuruda Takashi

所属研究機関名：秋田県立大学

部局名：システム科学技術学部

職名：教授

研究者番号（8桁）：90197773

(2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。