

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：21401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04331

研究課題名（和文）In-situ内部可視化に基づいた可燃性固体の非定常熱分解機構の解明

研究課題名（英文）Elucidation of the unsteady pyrolysis mechanism of combustible solids based on in situ visualization

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） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では大型放射光施設「SPring-8」のBL20B2ビームラインを用いて、木質バイオマスが熱分解していく過程の形状と内部構造の変化を超高速度X線CTによる in-situ 非破壊3次元イメージング解析により可視化した。サンプルは高さ5mm、直径5mmのヒノキ材を用いた。窒素または空気雰囲気とし、ふく射加熱による高熱流束場では従来の低熱流束下での実験結果とは全く異なる様相が観測された。さらに、シュリーレン法を使用して木質バイオマスの熱分解に伴う熱分解ガスの挙動を可視化し総合的に検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

持続可能なバイオマスエネルギー利用の観点から、本研究では木質系バイオマスを対象とし、エネルギー変換技術への貢献を目指した。熱分解により内部に温度および構造の分布を生じる条件下において、試料の内部が変化していく過程を放射光X線による超高速度非破壊可視化手法を適用した。熱分解により時々刻々と変化する内部構造を定量的に評価することが可能となった。本研究では木質系バイオマスを対象としたが、得られた結果は、ひいては、熱的に厚みを持った固体の燃焼および熱分解現象について、内部構造の非定常変化を考慮した理論構築の進展が期待できると考える。

研究成果の概要（英文）：In this study, the microscopic visualization of the pyrolysis of woody biomass was conducted using the BL20B2 beamline at “SPring-8,” a large synchrotron radiation facility. Changes in the shape and internal structure of the woody biomass were visualized using ultra-high-speed computerized tomography (CT). The sample was a Japanese cypress wood with a height of 5 mm and diameter of 5 mm. We used radiation as the heat source to achieve a high heat flux. When the heat flux is high, the sample expands. Gaps were observed in the sample. Compared with the experimental results under the low heat flux obtained in the previous study, we observed a completely different aspect. In a nitrogen or air atmosphere, the internal structure of the wood during transient pyrolysis was visualized using ultra-high-speed X-ray CT. In addition, the schlieren method was used to study the pyrolysis behavior of the woody biomass and the behavior of the pyrolysis gases.

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

### 1. 研究開始当初の背景

バイオマスエネルギーは再生可能エネルギーのひとつであり、温室効果ガス排出削減に向けた取り組みとして期待されている。エネルギー変換に着目すると、バイオマスの性状や形態の違いによる影響が大きく高効率な利用に課題がある。

固体試料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、固体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、気相での燃焼や表面燃焼を熱源とするが、熱分解ガス発生量が変化すると気相燃焼の発熱量も変化するため、可燃性固体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とになると考えられる。

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<sup>1)</sup>が、これらの手法では試料と雰囲気とが温度平衡状態となることを前提としている。また、ある程度の大きさを持つ「熱的に厚みを持った」固体では非定常性の強い現象を示すはずである。さらに可燃性固体の燃焼や熱分解において、複数の反応が生じている場合には現象の正確な理解が困難である。特に、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。従来の研究手法では、非平衡状態において最初と最後の状態をみて途中経過は推定している。固体の熱分解や燃焼現象を理解するには従来のような平衡状態を前提とした検討ではなく、熱的に厚みを持つ固体内部の構造の非定常変化を考慮する必要があると考える。

### 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を対象とする。放射光 X 線を利用してリアルタイムで非破壊可視化計測することにより内部構造の変化、密度分布の変化を定量化し、木質系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的とする。

### 3. 研究の方法

本研究では、熱分解過程にある木質バイオマスの内部構造変化を計測するために、大型放射光施設 SPring-8・BL20B2 ビームライン<sup>2)</sup>での超高速 X 線 CT 計測を実施した。図 1 に実験装置の概要を示す。試験部は SPring-8 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間の回転ステージの上に設置した。木質バイオマス試料は試料台に乗せて試験容器内に挿入し、熱分解過程の連続 X 線 CT 計測を行った。なお、回転ステージと実験装置は独立している。試験容器の X 線透過窓はアルミ箔とした。木質バイオマス試料には直径 5 mm 高さ 5 mm のヒノキ材を用いた。この試料の寸法は BL20B2 の計測に係る制約から決定した。木質バイオマス試料への加熱はふく射ヒーターを用いた。これにより高熱流束条件を実現できる。ヒーター出力 40W および 60W で試料に照射し、エネルギー密度はそれぞれ約 276 kW/m<sup>2</sup>、396 kW/m<sup>2</sup>である。X 線照射

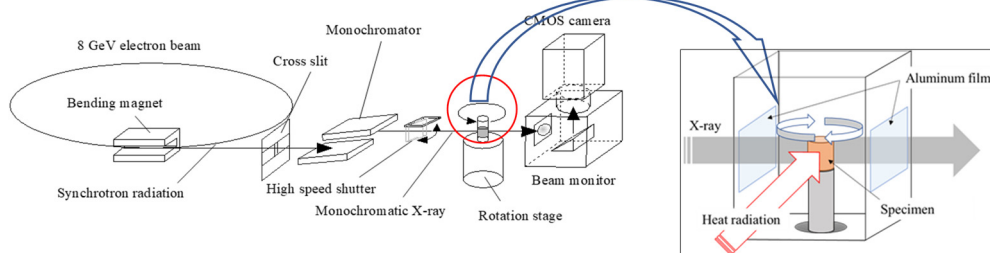


図 1 実験装置の概要

表 1 加熱条件

Condition ID	(a)	(b)	(c)
Output (W)	40	40	60
Atmosphere	N <sub>2</sub>	Air	N <sub>2</sub>
Moisture removal time (min)	10	10	10
Irradiation time at 40W or 60W (min)	5	5	3
Number of CTs	110	110	90

方向に対して垂直方向からふく射ヒーターによる加熱を行い、試料自体が回転するため全周加熱が可能である。試験容器内は窒素雰囲気あるいは空気とした。なお窒素雰囲気では有炎燃焼は起こらない。また木材の水分を除去するため、木材中心が 100℃となる出力でふく射ヒーターを 10 分間照射し、その後出力 40 W あるいは 60W で照射した。X 線 CT の撮影は木材の水分除去過程を含めて連続的に行った。本研究では、加熱過程にある試料の内部構造変化を追跡するため、市販工業用 X 線 CT では実現不可能な約 8.3 秒/CT という超高速 CT を実施した。X 線のエネルギー値は木質バイオマスを構成する主元素の炭素を対象とし 15 keV とした。検出器の空間分解能として、結像におけるピクセルサイズは 6.6  $\mu\text{m}$  /pixel とし、断層像の再構成に必要な 1CT スキャンあたりの投影数は 900 枚とした。

ヒノキ内部の可視化実験では、導管などの組織の依存性や熱分解ガスの影響と考えられる結果が見られたため、シュリーレン装置を用いた熱分解ガスの可視化実験を行った。上述の実験と同様に、ふく射ヒーターにより高熱流束を実現した。試料は回転させずふく射ヒーターによる照射は一方方向からとした。

#### 4. 研究成果

図 2 にふく射加熱過程にあるヒノキ材の X 線 CT 画像の例を示す。図 2(a)は窒素雰囲気、図 2(b)は空気雰囲気での実験画像である。試料は高さ方向の中心位置の断面であり、図中の番号は CT 番号を表している。水分の除去開始時の CT 番号を 001 番目とし、以降連続的に番号を付した。白く輝度が高い方が X 線を吸収していることを示している。例えば 001 番目の CT 画像では試料の木目 (図中 A) や左上に拡大したように仮道管構造がはっきりと分かる。CT 番号 073 までは試料の水分除去過程で、同様に木目や仮道管が観察されていた。10 分間の水分除去過程後、ヒーター出力を 40W にすると急激に試料が変形を始めた。40W にしてから約 33 秒経過後の CT 画像が各図中央の CT 画像(077)に示されている。図 2(a-077)では矢印 B に示すように外側の再構成ができていない。これは試料が動いているためであり熱分解が進行し変形しつつあることを示している。しかし試料の内側に着目すると仮道管構造が見えている。つまり、この時点では試料内部では熱分解による構造変化は起きていない。図 2(b-077)の空気雰囲気でも外側の再構成が行えていない。さらに内部の仮道管が崩れており、空気雰囲気では内部への熱の浸透が早いことを示している。40W にしてから約 300 秒経過後の CT 画像(図 2(a-109))に着目すると、窒素雰囲気において内部に仮道管構造は見られず、試料外周付近では輝度の高い線状の物質で囲まれた領域があり空洞を形成していた。木目は残っていた。図 2(b-109)の空気雰囲気の場合には、もはや内部に像が見られない。外縁に輝度の高い部分が線状に確認される。しかしながらこの輝度の高い部分は未だ動いておりきれいな像を成していない。空気雰囲気では炭化後も焦りながら燃えており、灰分が外へ析出している。

図 3 は図 2 に示した試料の X 線透過像である。CT 像と逆に黒い方が X 線を吸収している。図 3(a), (b)ともに、001 番目は X 線をよく吸収している。ヒーター出力を 40W にした後 33 秒経過時、図 3(a-077) では外側から熱分解が進行し X 線が透過している。試料の径方向に中心へ向かうほど X 線を吸収しており熱分解が未だ進行していない。これは図 2(a)で示した仮道管構造が残っていることにも対応している。図 3(b-077)では試料全体が X 線を透過しやすくなっており、表面に割れのような箇所も確認できた。またいずれの条件も試料高さ方向中央部に膨れが見られた。木質バイオマス試料内部のふくれの発生や仮道管構造の破壊は、大きな熱流束で加熱した場合に発生し、内部での急激な熱分解ガスの発生による圧力上昇によるものと思われる。先行研究において木質バイオマス試料を炉内でゆっくりと昇温させ熱分解させた条件ではこのような膨れは発生せず、さらに仮道管構造を保っていた<sup>3)</sup>。約 300 秒経過後の透過像では、図 3(a-109)によると試料全体が X 線を透過しやすくなり、線状の構造の変化も写っている。図 3(b-109)

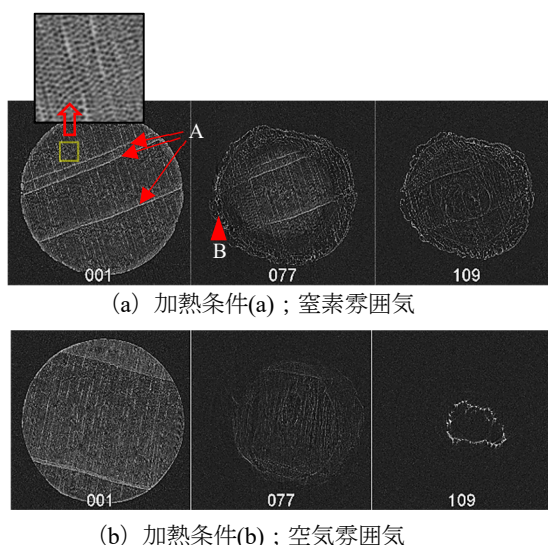


図 2 ヒノキ材を出力 40W でふく射加熱した時の熱分解過程を追跡した高速 X 線 CT 画像の一例

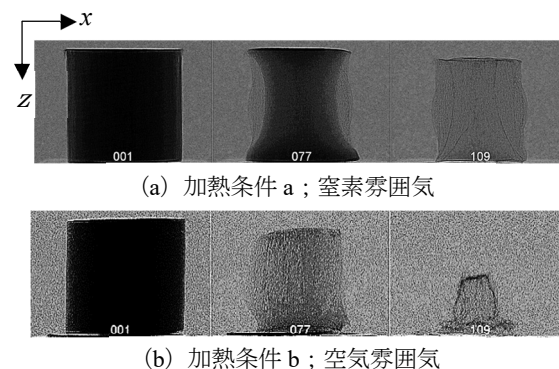


図 3 図 2 に示した試料の X 線透過像の一例



の空気雰囲気では、窒素雰囲気とは異なり試料が非常に小さくなった。試料の外縁は色が黒くなっておりX線が吸収されている。これは、前述のように外部へ析出した灰分が見えていると思われる。

各 CT に対応する透過画像の X 方向位置 (図 3 参照) における平均輝度値の分布を図 4 に示す。図 4 (a) は窒素雰囲気、図 4 (b) は空気雰囲気での結果を示している。各線の間隔は 8.3 秒である。時間の経過とともに白抜き矢印の方向へ輝度は変化していく。図 4(a), (b)ともに、グラフの左右両側の輝度値一定の領域が、中心方向へ移動している。また熱分解の進行に伴って X 線が透過しやすくなっていることが顕著に現れている。図 4(a)より窒素雰囲気では熱分解完了後の輝度分布は下に凸であり、実際に試料が炭化した状態で残っている。ところが空気雰囲気では図 4(b)で示されるように輝度値はほぼ「1」で一定であった。窒素雰囲気より空気雰囲気の場合には収縮速度および輝度変化速度が明らかに大きいことが分かる。これは、空気雰囲気の方が燃焼に伴う試料のガス化および内部への入熱量が大きいことを示している。

図 5 に、全 CT の透過画像の平均相対輝度値の推移を示す。なお、平均相対輝度値とは、対象とする透過像の背景を基準として、その画像の輝度値の平均値を相対的に示した値である。つまり X 線が透過しやすいほど平均相対輝度値は「1」に近づく。図中のシンボルは実験条件表のアルファベットに対応している。試料は自分で切り出したため、サブミリオーダーの誤差があり、この場合、試料サイズは (c) > (b) > (a) であった。したがって開始時の輝度値にも試料サイズに起因する違いが見られている。すべての条件で、計測開始直後からゆっくりと平均相対輝度値が上昇し CT-No.073 に到達するまでにほぼ定常になっている。これは、乾燥過程で木質バイオマス試料中の水分が徐々に除去されて X 線が透過しやすくなっていることを示している。乾燥過程を終了し、ふく射ヒーターの出力を大きくすると、平均相対輝度値が急激に上昇している。これは木質バイオマス試料の熱分解が進行したことを明確に示している。空気雰囲気 (条件(b)) の最終的な平均相対輝度値は、窒素雰囲気 (条件(a)および(c)) のそれよりも大きくなっていった。実験後の木質バイオマス試料は、条件(a)や(c)のように窒素雰囲気での熱分解させた場合には炭化した固形物として残っていたが、条件(b)の空気雰囲気での実験の場合には白い綿状の灰となっていた。条件(b)の場合には、最終的に平均相対輝度値が大きくなりほぼ「1」となったのだろう。また、各条件の熱分解開始直後の平均相対輝度値の変化率は条件(b)と(c)で類似しており、条件(a)は緩やかに変化している。さらに、条件(b)では急激に平均相対輝度値が直線的に上昇した後、変化率を減少させながら一定値へ推移した。この変化の勾配が変わる輝度値は、窒素雰囲気における固形炭化物の輝度値と同等であり試料が炭化した後に燃焼により固形物が消失していった様子を捉えているものと思われる。

実験条件(c)においても上述と同様の方法で解析を行った。紙面の都合上解析結果のグラフを割愛するが、条件(c)は熱分解速度が速く、輝度値が一定になるまでの時間がほかの条件と比較して明らかに短い。条件(c)では、熱分解終了後の輝度分布は下に凸となり、試験片は炭化した固形片となる。最終的に条件(c)では条件(a)と同様の輝度分布を示していた。この実験で使用した試料の条件では、ふく射ヒーターのフィラメント温度を 2000K 以上、加熱開始時のヒノキ表面温度を 383K とすると、有効ふく射熱伝達率が  $102 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$  のオーダーとなり、ヒノキ材の熱伝導率を文献値より  $0.13 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  とすると、ビオ数は 1 よりも大きく、熱的に薄い条件ではない。高い熱流束は、木材内部の構造変化と破壊に大きな影響を与える。

図 6 にシュリーレン法を適用し木材が熱分解する様子を撮影した動画のモニター画面を示す。雰囲気は空気雰囲気とした。画像左上の数字はヒーターを乾燥過程後 40 W にしてから経過時間を示している。画像右端にはふく射ヒーターが映っている。ヒーター照射から 2.8 秒

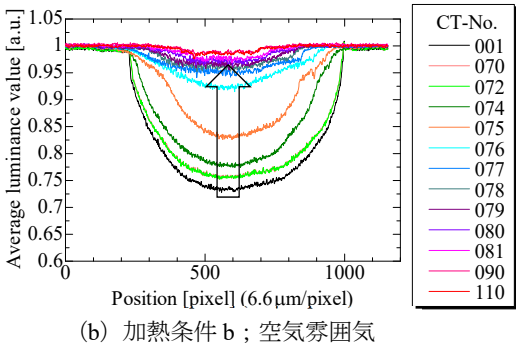
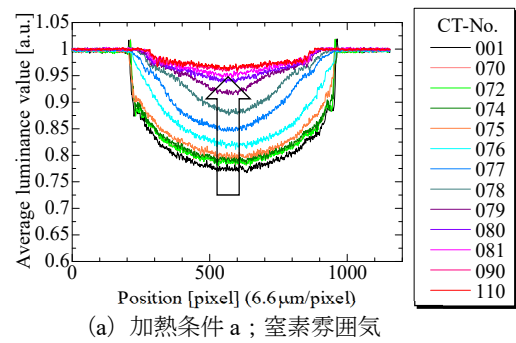


図 4 各 CT に対応する透過画像の X 方向位置における平均輝度値の分布

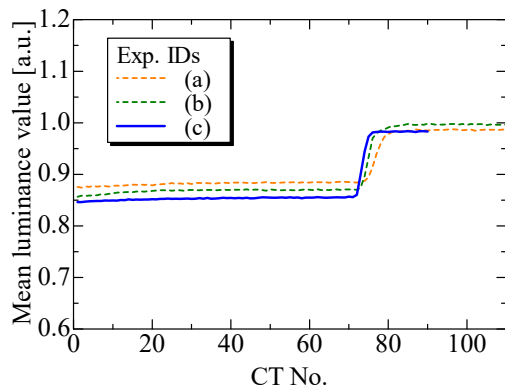


図 5 全 CT の透過画像の平均相対輝度値の推移

で試料周辺の気相に明るい部分と暗い分のコントラストがついている。木質バイオマス試料表面が高温になったことによる試料近傍の雰囲気密度変化と熱分解ガスの漏出が見えているものと思われる。2.9 秒では木質バイオマス試料側面からヒーターに向かうガスの噴出と上面からのガス噴出が確認できる。試料側面からの噴出部位には小さな突起のようなものが見られる。3.1 秒の画像では噴出口からヒーターへ向かう火炎の渦が見られた。3.6 秒から 5.8 秒にかけて、木質バイオマス試料側面からヒーターに向か

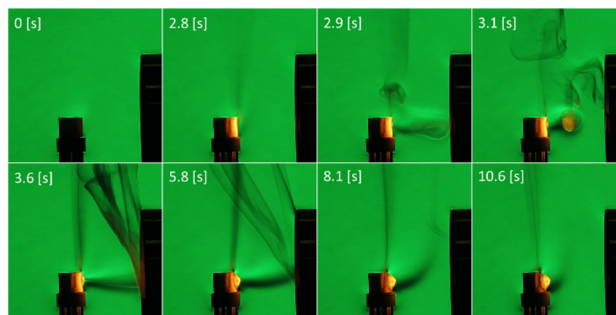


図6 空気雰囲気において熱分解するヒノキ材のシュリーレン撮影

って勢よくガスが噴出する様子が見られ、木材が大きく膨れている様子が確認できる。その後、ガスの噴き出す勢いが収まり、上部に向かって出ている。木質バイオマス試料は仮道管の向きが鉛直方向になるように設置している。本実験で用いたヒノキ材は直径 20  $\mu\text{m}$  程度の仮道管が密に配列しており、熱分解ガスの通過パスとして機能することが予測されたが、急激な熱分解が起きた場合には内部で発生した熱分解ガスは仮道管のみでは逃げ切れず内部圧力が上昇していると思われる。ヒーターで加熱している箇所が膨張・破断し内部の熱分解ガスの放出口を形成したと推測する。熱分解が進行していくと内部の仮道管構造も崩れていくため、鉛直方向に大きな熱分解ガスの通過パスが形成され、上部へもガスが逃げやすくなったのであろう。このことは、高速 X 線 CT で得られた結果からも示されている。

高熱流束下において、木質バイオマス試料が熱分解していく過程の内部構造変化について、SPRING-8 の超高速 X 線 CT イメージングによる非定常 3 次元計測を行い解析した。さらに、シュリーレン法を適用し木質バイオマス試料から放出された熱分解ガスを可視化した。固相および気相の二相の現象から実験的に検討を行った。なお、このような熱分解が進行する木材内部の可視化を行なった事例は世界的に見当たらない。

## 5. 参考文献

- 1) 例えば Ozawa, T.: A new method of analyzing thermogravimetric data, *Bio Chemical Society of Japan*, **38**(1965), 1881-1886.
- 2) Uesugi, K. Takeuchi, A. and Suzuki, Y.: High-definition high-throughput micro-tomography at SPRING-8, *Journal of Physics: Conference Series*, 186-1(2009), 012050.
- 3) Daitoku, T.: Internal Visualization of Wooden Biomass during Nonstationary Pyrolysis Using Ultrahigh-Speed X-Ray CT, *The 28th International Symposium on Transport Phenomena*, USB (2017).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 大徳 忠史、鶴田 俊	4. 巻 22
2. 論文標題 高熱流束下で熱分解する木質バイオマスの超高速X線CTを用いた内部構造変化のリアルタイム計測	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 実験力学	6. 最初と最後の頁 265～270
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.11395/jjsem.22.265	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 大徳忠史，池邊幸司，今田知宏	4. 巻 -
2. 論文標題 高熱ふく射場に曝された木質バイオマスの内部構造変化の動的可視化計測	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 SPring-8 利用課題実験報告書	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 大徳忠史，小川卓也，小林広樹広樹	4. 巻 -
2. 論文標題 高熱流束下で熱分解する木質バイオマス内部の非定常構造変化の超高速X線CT計測	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 SPring-8 利用課題実験報告書	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Tadafumi Daitoku, Takashi Tsuruda
2. 発表標題 Measurement of Internal Structural Changes during Pyrolysis of Wooden Pellets under a Radiant Heating Field using Synchrotron X-ray CT
3. 学会等名 The 29th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Tadafumi Daitoku and Takashi Tsuruda
2. 発表標題 MEASUREMENT OF TRANSIENT STRUCTURAL CHANGES DURING PYROLYSIS OF WOODEN BIOMASS UNDER HIGH HEAT FLUX USING ULTRA-HIGH-SPEED X-RAY CT
3. 学会等名 The 32nd International Symposium on Transport Phenomena (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 竹山瑞希, 大徳忠史, 鶴田俊
2. 発表標題 高熱流束下での木質バイオマスの熱分解とガス噴出挙動の観察
3. 学会等名 第58回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大徳忠史, 鶴田俊
2. 発表標題 ふく射加熱された木材のリアルタイム内部可視化計測
3. 学会等名 2021年度日本火災学会研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大徳忠史, 鶴田俊
2. 発表標題 エレクトレットコンデンサマイクを用いた熱分解過程にある可燃性固体の破壊検出
3. 学会等名 第58回燃焼シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大徳忠史, 鶴田俊
2. 発表標題 レーザー加熱された木材の衝撃検出の時間分布
3. 学会等名 第59回燃焼シンポジウム
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	鶴田 俊  (Tsuruda Takashi)  (90197773)	秋田県立大学・システム科学技術学部・教授    (21401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------