

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：82111

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24580377

研究課題名(和文) バイオマスを構成する元素割合が発熱量・溶融温度等の熱的特性に及ぼす関係の解明

研究課題名(英文) Estimation the heating value, ash content and melting point of agricultural residues

研究代表者

小林 有一 (KOBAYASHI, YUICHI)

独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構・中央農業総合研究センター作業技術研究領域・主任研究員

研究者番号：10355513

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：農業残さ等のバイオマスの発熱量、灰分、溶融温度を簡便迅速に推定する技術の開発を目指し、蛍光X線分析による元素分析から熱的性質を求めるシステムを検討した。収穫残さ、雑草、木質、牛ふん堆肥などについて、元素割合と、発熱量、灰分の関係および溶融程度と $K/(Ca+Mg)$ との関係を明らかにした。さらに温度に対する溶融程度を4段階に分け、ロジスティック回帰分析により回帰式を得た。試料を $150\mu\text{m}$ 以下に調製、バックグラウンドを補正することで、蛍光X線分析でそれぞれの熱的性質の説明変数となる元素を定量分析した。これにより元素組成を説明変数として、灰分、発熱量、溶融温度の熱的性質を表す式を得られることを示した。

研究成果の概要(英文)：To estimate heating value, ash content and melting behavior at the same time, I tried to use an energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer (EDXRF). The samples, postharvest plant parts, wild grasses and so on, were measured for total ash, heating value and ash fusion classified into four classes. The result showed that total ash and heating value had correlated with elemental composition and the ash fusion had relation with $K/(Ca+Mg)$. The melting point of ash was assessed by logistic regression. Elemental composition was measured by the EDXRF. The materials were ground and sieved to a size of $150\mu\text{m}$ or less, the basic material were combined as one calibrated materials. The heating value, ash content and melting point have been correlated with elemental compositions and are expected to formularize that analyzed by EDXRF.

研究分野：農業工学

キーワード：農業残さ 発熱量 溶融温度 灰分 バイオマス

1. 研究開始当初の背景

固体バイオマス利用としては、木質系の間伐材などを材料としたペレット燃料や、鶏糞ボイラーなどの燃焼装置の開発が進み、近年利用が拡大してきている。農業分野から得られるバイオマスは種類が多く、歴史的には飼料、肥料、土壌改良材等として有効利用されてきたところであるが、現代においては発生と利用場面との間で、量、物性、時期などの不一致から未利用のまま放置されたり産業廃棄物として処分せざるを得ないことも少なくなく、対応策が期待されている。海外では、油糧作物のオイルケーキ、規格外コムギなどについても、直接燃焼し利用している事例が報告されている (Alkhamis 1999, Filiz 2000, Oktay 2006)。

発熱量や熱分解反応速度などの熱に対する挙動は、構成元素に起因するものであり、材料間あるいは発生する地域でも違いがある。例えば同じ稲ワラであっても、比較的青刈り傾向のある東北以北産では溶融温度が低く、燃焼炉内で溶け出すことが知られている。これに対し溶融温度を上げるため炭酸カルシウムを混合し燃料を調製する方法があるが、燃焼灰が増大することが課題である。また鶏糞等の排泄物にあつては、塩素及び硫黄を含んでおり、これらは容易に揮発しやすい元素であるため、排ガスが燃焼装置内を腐食させる等の問題がある。これら課題の克服のためには、燃料の投入量、空気量(空燃比)を始めとした、過昇温を回避する等の燃焼装置の精密な制御が必要となってくるが、性状の安定しないバイオマスでは現場対応とならざるを得ないのが現状である。

バイオマスの熱に対する品質をあらかじめ知ることで、燃焼装置の技術的合理性に沿った制御や、各種のバイオマス資源の計画的組み合わせによる、バイオマスの有効利用に資する仕組み作りが実現でき、地域に眠る農業残さを活用するエネルギーと物質が循環する農業の実現に資することとなる。また異なるバイオマスを混合して利用するということは、搬送装置やハンドリング機器のプラットフォームを共通して利用することであり、コスト面においても利点がある。また異なる材料を利用するということは、季節変動や地域差への対応が可能となることを示し、装置の普及や稼働実績向上にもつなげることから、社会におけるシステムの経済的優位性が期待できる。

2. 研究の目的

再生可能エネルギーの必要性からバイオマスの直接燃焼が見直されているものの、産地、季節、品目等によりその特性が異なるバイオマスは、燃料としての評価手法が確立しておらず、利用に当たっては現場合わせの技術となっており、簡易で迅速な分析手法が必要とされている。

蛍光 X 線分析により、一度に多種の構成元

素について、定性定量分析が出来るが、植物体を始めとするバイオマスでの定常法としての測定法は確立していない。バイオマスで注目すべき主要な構成元素は光合成で固定される C であるが、植物はその生育で多種の元素を吸収しており、多量元素 (Mg, Ca, K, P, S, N) と微量元素 (Fe, Cu, Zn, Mn, Mo, Cl, B) があり、その他にも Si や Al などの元素が重要な役目を担っており、植物体内に多く含有する。収穫時期により青刈りされたものはカリウムが多く残存し灰の溶融温度が低くなることや、籾殻はケイ素が多く含まれ灰分量が多く、鶏糞では硫黄や塩素を含有するなど特徴が異なる。

本研究では、熱分析データと元素分析のデータを統合して、非破壊で発熱量や灰分、溶融温度などの、燃焼装置の制御に有益な熱物性に関する情報を得る。植物体の主要構成成分は、セルロースを始めとする光合成代謝物の糖質由来の物質であり、これらの割合は、植物の草姿ごとに構成割合が類似していることがわかっている (Alvin ら, 1994)。本研究ではさらに植物以外のバイオマスについてもその種類や発生する環境と、灰分量や詳細な元素組成、発熱量及び熱的特性との関係を明らかにし、バイオマスの熱的特性を、蛍光 X 線分析により非破壊で迅速に分析するシステムを開発する。

3. 研究の方法

(1) 材料

供試材料には、将来的な燃料利用を想定できる各種のバイオマスとして、主に農業系残さを収集し、試料とした。すなわち、稲わら、ムギわら、ダイズ残さ等の収穫時に発生する残さ、籾殻、ヒマワリナタネ等の搾油カスのポストハーベストで発生する非可食部、アシ、ススキ、セイタカアワダチソウなどの雑草、間伐材、竹、牛ふん堆肥、トマト、キュウリ等の廃苗など、非可食部あるいは未利用のバイオマス資源を収集し、材料とした。また、対照試験の試料として、成分が既知の標準物質として NIST Standard より頒布されている、植物試料 (PineNeedles(15775a), AppleLeaves(1515), PeachLeaves(1547), TomatoLeaves(1573a), Spinach(1570a), wheatflour(1567a), RiceFlour(1568a)) を供試した。

(2) 熱的特性の分析方法

供試材料は始めに、水分、かさ密度等の物性を求めた後に、熱的特性として灰分、発熱量、灰の溶融温度を求めた。灰分については堆肥等有機物分析法(日本土壌協会)に従い、550 で灰化した。発熱量については JISM8801 に従い、ボンベ型熱量計 (Shimadzu CA-4AJ) で測定した。灰の溶融温度については、JISM8801 の円錐法で行うとともに、DIN の円柱法、舟形ボートを利用した方法、TG/DTA による方法、および、試験温度に加熱した管状電気炉 (入江商会製、MID-5) で 10

分間加熱した後に、目視および実体顕微鏡による観察で溶融の段階を4段階にクラス分けする方法で実施した。また灰の溶融性については、 $K/(Ca+Mg)$ の値(当量比)が溶融の指標になるとされ(Tonn, 2012), 1.6では1,000で6割が溶融するとされることから、指標値として用いた。

(3) 蛍光X線分析による分析方法

元素分析には、蛍光X線分析装置(EDX-700, 島津製作所)を用いた。測定雰囲気は大気で、FP法による定性定量分析で実施した。供試装置で測定値が得られない軽元素については、差分によりバックグラウンドとして処理される。本試験で供試したバイオマス材料は植物由来であることから、その主たる構成成分は光合成代謝物である糖、すなわちセルロースを筆頭とする多糖類で構成されている。したがって、灰分を除いたものがこれらに相当するとして、この母材はセルロース($C_6H_{10}O_5$)であるとして処理した。また窒素分が多いものではセルロースとして換算すると誤差が大きくなるので、C/N比より補正した。

試料は材料をミルで粉砕し、目開き150 μ mのふるいで粒度を調製したのち、試料容器(32mm, 8mL)に封入して供試試料とした。

組成から発熱量を算出するには、完全燃焼したとすれば生成エンタルピーが決定するため、組成あるいは灰分から算出する発熱量の式が数多く提案されている。本研究では、バイオマスについて評価したAlvin(1994)らの事例を参考に、Dulongの式、Boieの式およびAlvinの式を用いた。

Dulongの式

$$Q(\text{MJ/kg}) = 0.339C(\%) + 1.44H(\%) - 0.1390(\%) + 0.105S(\%)$$

Boieの式

$$Q(\text{MJ/kg}) = 0.3516C(\%) + 1.16225H(\%) - 0.11090(\%) + 0.0628N(\%)$$

Alvinの式(*1)

$$Q(\text{MJ/kg}) = 20.881 - 0.216\text{Ash}(\%)$$

4. 研究成果

供試材料の発熱量、灰分の測定結果を図1に示す。発熱量を見ると、雑草では比較的高く約18MJ/kgであったが、廃苗は低い値を示した。一般的に指摘されている傾向と同様に、発熱量と灰分は負の相関にあった。

蛍光X線分析装置でNIST Standardの標準物質を測定した。測定元素のうち比較的多量に存在する成分として、Ca, P, Kについての測定結果を表1に示す。表示値と測定値の差は最大でもSpinach(1570a)でのカリウムの1.31%であり、おおむね近似した値であり、利用可能であった。また灰溶融性の指標となる $K/(Ca+Mg)$ の値についても、定常法での分析およびEDXで求めたところ、両者の測定結果はよく一致した。

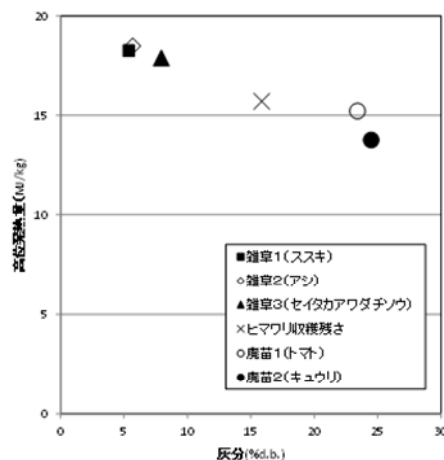


図1 発熱量と灰分の関係

表1 蛍光X線分析での測定結果

	Ca(%)		P(%)		K(%)	
	表示値	測定値	表示値	測定値	表示値	測定値
PineNeedles (1575a)	0.25	0.252	0.107	0.11	0.417	0.410
AppleLeaves (1515)	1.53	1.42	0.16	-	1.61	1.624
PeachLeaves (1547)	1.56	1.43	0.14	-	2.43	2.377
TomatoLeaves (1573a)	5.05	3.81	0.22	-	2.7	2.267
Spinach (1570a)	1.53	0.73	0.52	0.32	2.903	1.596
WheatFlour (1567a)	0.02	0.02	0.13	0.13	0.133	0.12
RiceFlour (1568a)	0.01	0.02	0.15	0.16	0.120	0.115

実験材料の残さを蛍光X線分析装置で分析し、測定値より灰分を推定した。アシ、ススキ、マツヨイグサ、ダイズ残さ、アサガオではその差は5%未満であったが、イナワラ、トマトでは10%未満となった。蛍光X線分析より推定した組成から、各種の換算式で求めた発熱量について図2に示す。換算式間でも算定値に差が生じたが、実測値はその範囲内であった。EDX測定による供試材料の $K/(Ca+Mg)$ と溶融程度を図3に示す。溶融程度と $K/(Ca+Mg)$ の値は負の相関となる傾向を

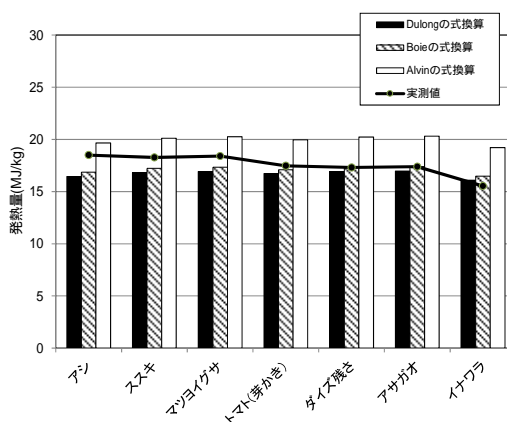


図2 蛍光X線分析結果より推定した発熱量

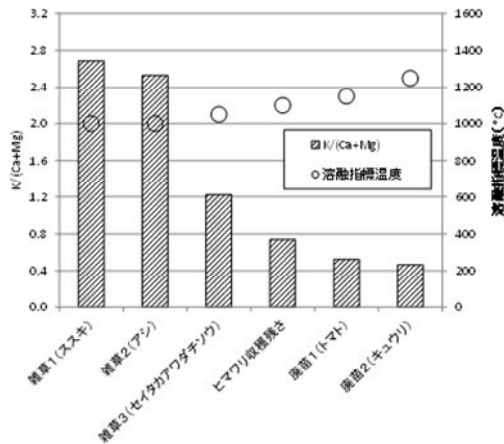


図3 K/(Ca+Mg)と溶融程度の関係

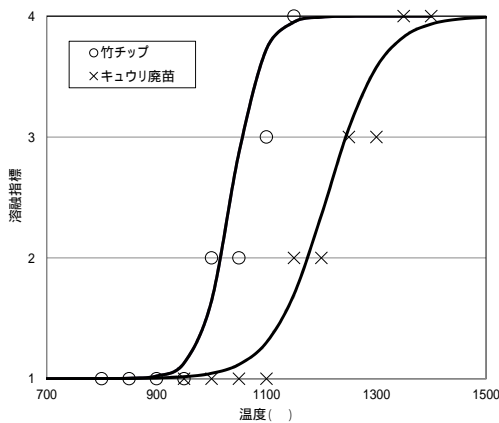


図4 ロジスティック回帰分析による
溶融温度の推定

示した。雑草1、2では、K/(Ca+Mg)の値が1.6以上であり比較的溶融しやすく、廃苗はK/(Ca+Mg)の値が小さく、溶融温度が高い傾向が認められた。すなわち、K/(Ca+Mg)の値から溶融温度を推定する可能性を示した。溶融程度の結果をロジスティック回帰分析し、竹チップとキュウリ廃苗の溶融温度との関係を求めた。結果を図4に示す。観察結果との誤差については、更なる知見を必要としたが、今回基準温度として想定した、1,000～1,100での溶融程度を示すことが可能となった。よって、溶融温度を蛍光X線分析結果より算出するための説明変数を得ることができた。

<引用文献>

1) Alvin D. GLOVA, Yelien MIAO, Shigeru YOSHIZAKI, 1994. Relationship Between Heating Value and Chemical Composition of Selected Agricultural and Forest Biomass, Jpn. J. Trop. Agr. 38(1):1-7.
2) Alkhamis, T. M., Kablan, M. M., 1999. Olive cake as an energy source and catalyst

for oil shale production of energy and its impact on the environment, Energy Conversion and Management, 40(17), 1863-1870.

3) Filiz, K., 2000. Biobriquetting of rapeseed cake, Energy Sources, 22, 257-267.

4) Oktay, Z., 2006. Olive cake as a biomass fuel for energy production, Energy Sources, Part A, 28, 329-339.

5) Tonn, B., Thum, U., Lewandowski, I., Claupein, W., 2012. Leaching of biomass from semi-natural grasslands, Biomass and bioenergy, 36, 390-403.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 0件)

[学会発表](計 3件)

小林有一, 塚本隆行, 横江未央, 薬師堂謙一, 収穫残さの灰溶融性評価への蛍光X線分析装置の利用, 農業食料工学会関東支部年次大会, 2014.8.6, 小笠山総合運動公園エコパ(静岡県袋井市)

Yuichi KOBAYASHI, Mio YOKOE, Takayuki TSUKAMOTO, Kenichi YAKUSHIDO, Use of EDXRF analysis to estimate the heating value of agricultural residue, AEPAS, 2013.12.5 (Hanoi, Vietnam)

小林有一, 横江未央, 塚本隆行, 薬師堂謙一, 蛍光X線分析による農業残渣の熱的特性の推定可能性, 農業施設学会, 2013.8.29, 岐阜大学(岐阜県岐阜市)

[図書](計 0件)

[産業財産権]
出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

小林 有一 (KOBAYASHI, Yuichi)
独立行政法人 農業・食品産業技術総合研究機構 中央農業総合研究センター・作業技術研究領域・主任研究員
研究者番号: 10355513

(2)研究分担者

()

研究者番号: