

平成 30 年 6 月 29 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(B) (海外学術調査)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05119

研究課題名(和文)中国廃棄バイオマス不適切処理に伴う大気汚染への低減技術適用と住民健康被害抑制評価

研究課題名(英文) Reduction technique for air pollution and resident health hazard evaluation with Chinese waste biomass improper processing

研究代表者

王 青躍 (WANG (O), Qingyue (Seiyo))

埼玉大学・理工学研究科・教授

研究者番号：30344956

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、CO₂の最大排出国の中国都市部とその周辺地域において、大量排出の廃棄バイオマスの実態情報を収集し、廃棄バイオマスの不適切な焼却・燃焼に伴うCO₂、PM_{2.5}排出の抑制に向けて、循環性エネルギーの確保、無害化処理・化石代替燃料化技術などの大気汚染低減技術の適用を調査し、環境技術導入によるPM_{2.5}や有害物質の生体毒性低減を評価する。異分野融合型事例研究を通じて、大気汚染低減技術の開発や適用普及を目指しようとしている。さらに、化石資源依存エネルギーや化学製品を廃棄バイオマスからの循環性化石代替燃料化の可能性を明確にし、循環性炭素資源の創出に貢献しようとしている。

研究成果の概要(英文)：In this study, the circularity energy system was made more harmless for reduction of CO₂, PM_{2.5} discharged from the Chinese urban areas and rural area. The information on the disposal and burning was also collected with biomass with the improper disposal biomass and burning. The processing alternate fossil fuel, application of an air pollution reduction technique of technology is investigated and living body toxic reduction in PM_{2.5} and toxic substances by environmental engineering research. It is estimated for the development and the application spread of an air pollution reduction technique through the different field fusion type case study which are atmospheric chemistry engineering, the energy science and system engineering of resources, etc. in particular. It was also investigated about the special quality for the exhaust gas flammability test of the reduction effects of the exhaust gases.

研究分野：生物環境科学、有機資源化学

キーワード：廃棄バイオマス 熱分解 排気ガス計測

1. 研究開始当初の背景

現在、中国では高度経済成長のツケ、化石エネルギーや有機化学素材の需要が増え続け、CO₂の最大排出国となり、かつ低品位石炭燃焼起因の大量PM_{2.5}などの大気汚染物質による人体健康被害が深刻化されている。2014年11月2日、「地球温暖化は30年で限界」とIPCCから警告された。それに加え、近年の中国都市化の急展開により、都市人口増加や産業活動発展に伴い、都市間の地域経済格差が大きいと指摘されている。その結果、地域別に大量の廃棄バイオマスが排出され、不法投棄、腐敗・悪臭・公衆衛生問題、地下水や土壌汚染のほか、大量の廃棄バイオマスの野焼きや薪材などの不適切な焼却処理などに起因する強毒PAHs、有害金属を含むPM_{2.5}、有害ガスによる地域住民の高い肺がん発症率も確認されている。特に、過去数年、北京都市部のPM_{2.5}濃度は550~850 µg/m³と基準値の20倍を超えた激しい大気汚染も観測されていた。住民健康被害のみならず、日本への深刻なPM_{2.5}越境大気汚染も懸念されている。従って、中国地域大気汚染と越境大気汚染における環境対策は緊急に実施しなければならない。目下、多くの日中両国民がPM_{2.5}や越境大気汚染への関心は高く、今後、中国地域格差を考慮し、大気汚染低減技術の開発・普及、廃棄バイオマスの有効利用による化石燃料の削減は社会的要請の高い緊急課題である。しかし、中国では、循環性資源の有効利用、大気汚染低減技術に関する研究や実用化はまだ大変遅れており、かつ日本や先進国の諸技術はそのまま適用できないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、CO₂の最大排出国の中国都市部とその周辺地域において、大量排出の廃棄バイオマスの実態情報を収集し、廃棄バイオマスの不適切な焼却・燃焼に伴うCO₂、PM_{2.5}排出の抑制に向けて、循環性エネルギーの確保、無害化処理・化石代替燃料化技術などの大気汚染低減技術の適用を調査し、環境技術導入によるPM_{2.5}や有害物質の生体毒性低減を評価する。異分野融合型事例研究を通じて、大気汚染低減技術の開発や適用普及を目指そうとしている。さらに、化石資源依存エネルギーや化学製品を廃棄バイオマスからの循環性化石代替燃料化の可能性を明確にし、循環性炭素資源の創出に貢献しようとしている。

3. 研究の方法

本研究では、代表的なバイオマスのスギ(*Cryptomeria japonica*)を選択し、その樹皮と木部の熱分解反応やガス化反応性の相違などを調査することを目的とした。採取した

スギ、スギ樹皮および代表的なバイオマス試料としてスギ木部を用いた。各種の試料は粉砕機を用い粒径250 µm以下に粉砕した。バイオマスはセルロース、ヘミセルロース、リグニンという主要構成成分と抽出物、灰分などの副成分から成る。ここでは、抽出物、ホロセルロース(セルロース、ヘミセルロース)、リグニンの測定を行った。抽出物は有機溶媒可溶分(JIS法)、ホロセルロースは亜塩素酸ナトリウム法(Wise法)、リグニンは硫酸法を用い測定した。その結果はTable 1とTable 2に示す。

Table 1 Proximate and ultimate analysis of Japanese cedar wood and bark.

	Proximate analysis [wt%]				Ultimate analysis [wt% (d.b.)]			
	M	A	V.M	F.C*	H	C	N	O*
Bark	9.5	1.8	63.5	25.2	5.5	49	0.40	44
Wood	7.1	0.0	75.1	17.7	5.4	44	0.10	50

* Difference

Table 2 Componential analyses of Japanese cedar wood and bark.

[wt%]	Holocellulose	Lignin	Extract
Bark	38	43	7.7
Wood	68	28	1.0

各種の試料は105°Cで1時間乾燥させ、デシケータ内で20分間放熱したものをを用いた。

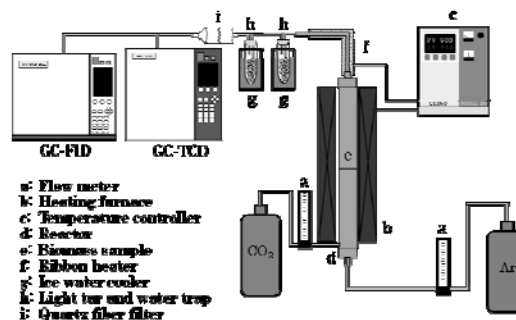


Fig. 1 Experimental apparatus for pyrolysis and gasification.

Fig. 1の実験装置を用い、各種の試料約2.0 gをAr雰囲気下(180 ml/min)、昇温速度10°C/minで900°Cまで加熱した。熱分解で生成されるチャー(灰分を含む)はe、タールと呼ばれる凝縮性有機化合物と水はトラップhで捕集され、生成されたガスはガスクロマトグラフ-熱伝導度検出器(GC-TCD)とガスクロマトグラフ-水素炎イオン検出器(GC-FID)で測定した。GC-TCDでは、H₂、CO、CO₂、CH₄、GC-FIDでは炭化水素(CH₄、C₂H₆、C₂H₄、C₃H₈、C₃H₆、iso-C₄H₁₀、n-C₄H₁₀)を検出した。トラップhには、凝縮性軽質タール(Light tar)と水が捕集される。トラップhの凝縮性生成物を2-プロパノールに溶解させた後に、カールフィッシャー水分計を用いて水分測定を行った。また、実験装置内の残留物を重質タール(Heavy tar)として算出した。熱分解反応により生成されたチャーの

CO₂ガス化挙動をTG-DTAを用いて測定した。作製したチャー試料を用いる。試料は105°Cで1時間乾燥後、デシケータ内で20分間乾燥させた。試料約20.0 mgをAr雰囲気(100 ml/min)、昇温速度30 °C/minで設定温度(900, 950, 1000°C)までに加熱した後、ガス化剤のCO₂雰囲気(100 ml/min)に切替えガス化反応を開始させる。下式(1)を用いてガス転化速度(s⁻¹)を算出する。

$$\text{Gas conversion rate} = \frac{W_{\text{char}} - W_{\text{wash}}}{T_g} \quad (1)$$

ここで、W_{char}: 初期チャー重量 Wash: 最終残渣 T_g: ガス化完了時間

CO₂ガス化生成物の測定はFig. 1の実験装置を用いて行った。各種の試料は105 °Cで1時間乾燥し、デシケータ内で20分間放熱する。試料約3.0gをAr雰囲気下(180 ml/min)、昇温速度10 °C/min、ガス化温度まで加熱し、ガス化温度に到達した後にCO₂雰囲気(180ml/min)に切替え、CO₂ガス化反応を開始させた。ガス化で得られるガスをGC-TCDを用いて測定した。

熱分解生成物測定実験と同様の条件で作成したチャーの工業分析と元素分析を行った。その結果をTable 3に示す。また、原子吸光光度計によるチャー中に含まれる金属分析を行った。また、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いてチャーの表面構造の観察を行った。さらに、N₂ 30%+He 雰囲気下でのQuantachrome ChemBET3000を用いたBET一点法による比表面積の測定を行った。

Table 3 Proximate and ultimate analysis of Japanese cedar wood and bark char.

	Proximate analysis [wt%]				Ultimate analysis [wt% (d.b.)]			
	M	A	V.M	F.C*	H	C	N	O*
Bark char	2.1	6.1	6.5	85.3	1.5	77	0.66	14
Wood char	1.6	0.3	4.5	93.6	2.9	76	0.19	20

* Difference

4. 研究成果

熱分解生成ガス、タール、チャーの測定を行った。熱分解生成物のタールは熱分解ガス化技術において、装置内の腐食や配管の閉塞

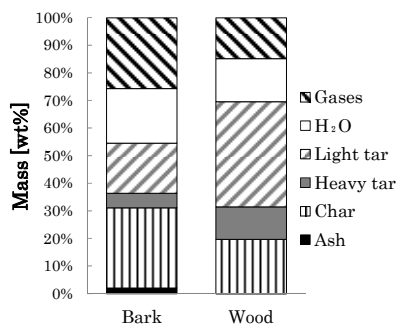


Fig. 2 Pyrolysis products of biomass samples.

などをもたらすため、タール生成量は少ないことが好ましい。熱分解生成物測定結果をFig. 2に示す。スギ樹皮をスギと比較するとチャー収量は1.5倍、タール収量(Light tar and heavy tar)は0.46倍、ガス収量は1.7倍であった。熱分解反応では、バイオマスを不活性雰囲気下で熱的に分解され、バイオマスがガスや凝縮性タールの低分子化過程、熱分解により生じる高いエネルギーを持つ熱分解フラグメントにより架橋反応や重縮合反応による炭素質物質であるチャーが生成する炭素化過程が同時に進行する。すなわち、スギ樹皮の熱分解反応において、低分子化と炭素化が大きく進行することが示唆された。

TG-DTAによる熱分解挙動

Ar 雰囲気下で昇温速度10 °C/minの熱分解挙動を調査した。スギ木部と樹皮に加え、各種の試料から得られたホロセルロースとリグニンも同様に熱分解挙動を調査した。その結果をFig. 3に示す。スギ木部は200-400°Cの温度域で主要な重量減少が見られる。一方で、スギ樹皮は400°C以下で主要な重量減少が見られるが、それ以上の高

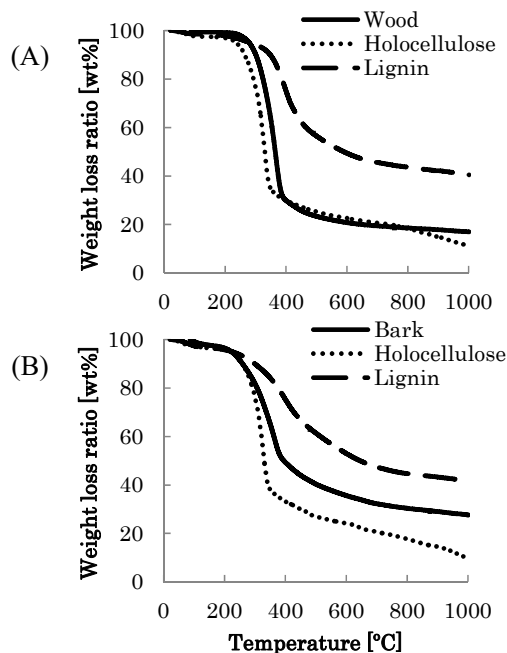


Fig. 3 Pyrolysis curves of Japanese cedar wood (A), bark (B) and main components of biomass are holocellulose and lignin derived each biomass samples.

温域でもゆっくりとした重量減少が進行する。セルロース、ヘミセルロース、リグニンのモデル物質を用いた熱分解挙動の報告によると、セルロースとヘミセルロースは400°C以下で主要な重量減少が起こり、リグニンは広い温度域でゆっくり重量減少が起こる。このような傾向は、各種の試料から得られたホロセルロースとリグニンの熱分解挙動で見られた。スギはホロセルロース、ス

ギ樹皮はホロセルロースとリグニンの中間的な挙動が見られる。Table 2 に示した成分分析の結果からスギ木部はホロセルロースとリグニンがそれぞれ 68%、28%とホロセルロースが支配的であり、スギ樹皮はホロセルロースとリグニンがそれぞれ 38%、43%であり、両成分がほぼ同じ割合で含有されていることに起因する。スギ樹皮の高いチャー収量はリグニン含量に起因することが考えられた。

CO₂ ガス実験

TG-DTA によるガス化挙動

ガス化温度 900、950、1000°C におけるガ

Table 4 Gas conversion rate of Japanese cedar wood and bark char

[10 ⁻⁶ g/s]	900 °C	950 °C	1000 °C
Bark char	3.5	5.9	8.8
Wood char	3.8	6.3	9.3
Bark char/Wood char	0.93	0.94	0.95

ス転化速度を Table 4 に示す。

ここでは、チャー中に含まれる炭素分がガス化剤の CO₂ と反応し CO を生成する反応 (1) が進行する。ガス化温度の上昇につれガス化速度は増加する。また、各温度においてスギ樹皮のガス転化速度はわずかに遅いことが示された。



ガス化生成物測定

バイオマスガス化技術においては、ガス化温度を低減することが求められる。そこで、ガス化温度 900°C における CO₂ ガス化による生成ガスを測定した。ガス化反応中に生成される CO、H₂、CH₄、CO₂ を GC-TCD により測定した。ガス測定やタール測定も同時に行ったが、生成量が極僅かであり検出されなかったため、CO 生成量の結果を Table 5 に示す。スギ樹皮の CO 生成速度はスギより 1.14 倍大きいことが示された。また、生バイオマス試料当たりのガス化により得られる CO の低位発熱量を比較すると約 1.7 倍であり、スギ樹皮のガス化ではより多くのエネルギー

Table 5 CO production from CO₂ gasification of Japanese cedar wood and bark at 900°C

	CO production rate [mmol/g·min]	LHV [MJ/kg·sample]
Bark	0.298	3.05
Wood	0.262	1.82
Bark/Wood	1.14	1.68

ギー製造が可能であることが示唆された。

チャー分析

チャーの金属分析と比表面積測定結果を Table 6 に示す。チャーに含有される金属はカルシウムやカリウムが多く含まれることが分かった。これらの AAEMs は金属触媒として作用する。また、チャーの比表面積の結

Table 6 Results of specific surface area and contents of indigenous elements in Japanese cedar and bark char

	Na	K	Mg	Ca	Al	Ash [wt%]	Specific surface area [m ² /g]
Bark char	20	310	240	3900	490	6.1	76
Wood char	16	310	85	710	67	0.3	42

果はスギ樹皮チャーの方がスギ木部チャーと比較して約 1.8 倍大きいことが示された。加えて、SEM によるチャー表面構造の観察結果を Fig. 4 に示す。スギ木部チャーは繊維状構造で表面に孔が確認された。一方、樹皮チャーは繊維状ではなく、不規則な構造をしており、表面が荒いことが確認された。このような複雑な構造のチャーを形成する為に比表面積が大きくなるといえる。

TG-DTA によるガス転化速度では、ほぼ同等の結果となり、CO 生成速度ではスギ樹皮の方が 1.14 倍速くなる結果となった理由と

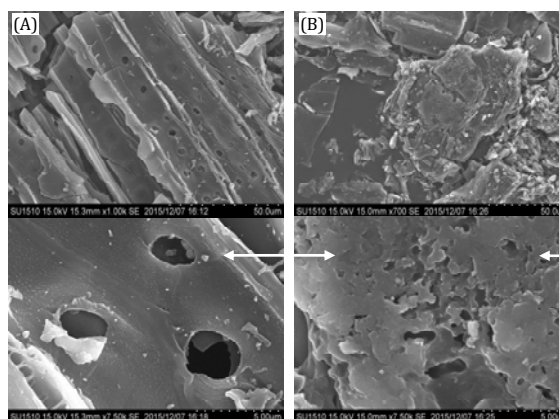


Fig. 4 Morphological analysis of biomass char. (A) Wood char, (B) Bark char (Scale: upside photo 50µm and down photo 5µm)

して、このチャー構造の違いが起因する。TG-DTA と Fig. 1 の装置の反応系を考えると Fig. 1 の実験装置ではガス化剤の CO₂ が試料を通過するため、チャーの表面におけるガス化剤との接触効率が高くなる。そのため、スギ樹皮チャーの比表面積の大きさと併せて、チャー表面における金属成分の触媒効果によりガス化反応が促進されたと考えられる。

本研究の成果として、以下にまとめられる。廃棄バイオマスの熱分解生成物をスギ木部の結果と比較すると、ガス収量 1.7 倍、チャー収量 1.5 倍、タール収量 0.46 倍であった。実用化する上で負の因子となる凝縮性タールの生成量が少ないことが示された。逆に、そのガス化反応により得られるガスの熱量も多いことが示唆された。得られたスギ樹皮チャーのガス化反応性において、CO 生成量 1.14 倍速いことが観測された。樹皮チャーの表面積は大きく、チャー表面の灰分中金属による触媒作用により、比較的高いガス化反応性が考えられた。すなわち、本研究の結果によって、スギ木部に比べ、廃棄スギ樹皮などのバイオマスを熱分解ガス化の原料として

の十分な有用性が示唆された。

またそれらの技術によって、燃焼性能が大幅に向上させることで、大気汚染物質の抑制も可能である。従って、強毒 PAHs、有害金属を含む PM_{2.5}、有害ガスによる地域住民の高い肺がん発症率も抑制可能となる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 28 件)

- 1) Investigations of the pyrolysis behaviors of coconut shell and husk waste biomasses, **Qingyue Wang** and Jayanto kumar Sarkar, *Int. J. of Energy Prod. & Mgmt.*, 査読有, **Vol.3** (1), 34-43 (2018).
- 2) Magnetic, geochemical characterization and health risk assessment of road dust in Xuanwei and Fuyuan, China, Zhengying Tan, **Senlin Lu**, Hui Zhao, Xiao Kai, Peng Jiaxian, Myat Sandar Win, Shang Yu, Shinich Yonemochi and **Qingyue Wang**, *Environmental Geochemistry and Health*, 査読有, **Vol.10** 1-15 (2018) <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0070>.
- 3) Basic study on decayed behavior of the wastewoody samples by three white rot fungus, **Qingyue Wang**, H. Takahashi, S. Kawamura, Kenshi Sankoda and S. Hatakeyama, *Energy and Sustainability VII, WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 査読有, **Vol. 224**, 506-516 (2017).
- 4) Single particle aerosol mass spectrometry of coal combustion particles associated with high lung cancer rates in Xuanwei and Fuyuan, China, **Senlin Lu**, Zhengying Tan, Pinwei Liu, Hui Zhao, Dingyu Liu, Shang Yu, Ping Cheng, Myat Sandar Win, Jiwen Hu, Linwei Tian, Minghong Wu, Shinich Yonemochi and **Qingyue Wang**, *Chemosphere*, 査読有, **Vol. 186**, 278-286 (2017).
- 5) Comparison of cellular toxicity caused by ambient ultrafine particles and engineered metal oxide nanoparticles, **Senlin Lu**, Weichao Zhang, Rui Zhang, Ken Donaldson and **Wang Qingyue***, *Particle and Fibre Toxicology*, 査読有, **Vol. 12** (5), 2-12 (2016).
- 6) Comparison of plant-derived carbonaceous components (organic molecular markers and 14carbon) in PM_{2.5} in summer and autumn at Kazo, Japan, Kouki Sasaka, **Qingyue Wang** and Kazuhiko Sakamoto, *Asian Journal of Atmospheric Environment*, 査読有, **Vol. 11**, No. 3, pp. 165-175 (2017).
- 7) Studies on size distribution and health risk of 37 species of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with fine particulate matters collected in the atmosphere of a suburban area of Shanghai city, China, **Qingyue Wang***, Keisuke Kobayashi, **Senlin Lu**, Daisuke Nakajima, Weiqian Wang, Miho Suzuki, Kazuhiko Sekiguchi and Masanori Terasaki, *Environmental Pollution*, 査読有, **Vol.214**, 149-160 (2016).
- 8) Mineralogical characterization of ambient fine/ultrafine particles emitted from Xuanwei C1 coal combustion, Senlin Lu, Xiaojie Hao, Dingyu Liu, Qiangxiang Wang, Wenchao Zhang, Pinwei Liu, Rongci Zhang, Shang Yu, Ruiqi Pana, Minghong Wu, Shinich Yonemochi, **Qingyue Wang**, *Atmospheric Research*, 査読有, **Vol.169**, 17-23 (2016).
- 9) 中国北部農村地域の農業廃棄バイオマス民生燃料由来の PM_{2.5} 中の炭素成分と無水糖類の特性, **王青躍**、伊藤恒一、岡本敬義、佐藤慎平、姜兆武、関口和彦、董旭輝、白文濤、故王偉、**呂森林**、坂本和彦、エアロゾル研究 (*Erozorou Kenkyu*), 査読有, **Vol. 31**(2), 110-120 (2016).
- 10) Studies on physico-chemical characterization of PM_{2.5} in Shanghai subway microenvironment, **Senlin Lu**, MinghongWua and **Qingyue Wang**, *Atmospheric Research*, 査読有, **Vol. 153**, 543-552 (2015).
- 11) Thermal decomposition of bamboo *Phyllostachys edulis* pretreated with ionic liquids-water mixtures, **Qingyue Wang**, Qiyu Chen and Takumi Endo, *Green and Sustainable Chemistry*, **Vol. 5**, 55~62 (2015).
- 12) Reduction of fine particles exhausted from small-size combustor using agricultural waste residue by controlling burning temperatures, **Qingyue Wang**, Itoh S. and **Senlin Lu**, *Int. J. Sus. Dev. Plann.*, 査読有, **Vol.9** (5), 717-726 (2014).
- 13) Characterization of bamboo and its cellulose content after ionic liquid-H₂O pretreatment for pyrolysis process, Qiyu Chen and **Qingyue Wang**, *BioResources*, 査読有, **Vol.10** (2), 2797-2808 (2015).
- 14) Behavior of cellulose liquefaction after pretreatment using ionic liquids with-water mixtures, **Qingyue Wang**, Chen Qiyu, Naoki Mitsumura and

Sarkar Animesh, *Journal of Applied Polymer Science*, 査読有, Vol.131(11), 40255, 1-8 (2014).

15) Improved cellulose by ionic liquid-water mixture with solid acid catalysis and its application in polyethylene glycol liquefaction, **Qingyue Wang**, Chen Qiyu, Naoki Mitsumura and Hiroki Niida, *Materials Sciences and Applications*, 査読有, Vol.5, 183-192 (2015).

16) Process analysis of the waste bamboo by using polyethylene glycol solvent liquefaction, **Qingyue Wang**, Chen Q., Qiao Q. and **Sugiyama K.**, *Int. J. Sus. Dev. Plann.*, 査読有, Vol.9(5), 647-657 (2014).

ほか12件

○出願状況 (計 2件)

名称：排ガス処理装置の燃焼炉
発明者：王 青躍ほか3名
権利者：埼玉大学、小池酸素工業株式会社
種類：F 2 3 G 7 / 0 0
番号：P 0 0 1 1 8 0 0 4
出願年月日：2018年8月(予定)
国内外の別：国内

名称：排ガス処理装置の燃焼技術
発明者：王 青躍ほか3名
権利者：埼玉大学、小池酸素工業株式会社
種類：F 2 3 G 7 / 0 0
番号：P 0 0 1 1 8 0 0 6
出願年月日：2018年9月(予定)
国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等
研究紹介など
http://park.saitama-u.ac.jp/~wang_oseiyo/index-j.php

6. 研究組織

(1)研究代表者

王 青躍 (O, SEIYO)
埼玉大学・理工学研究科・教授
研究者番号：30344956

(2)研究分担者

該当者なし

(3)連携研究者

黒川 秀樹 (KUROKAWA, HIDEKI)
埼玉大学・理工学研究科・教授
研究者番号：50292652

杉山 和夫 (SUGIYAMA, KAZUO)
八戸工業高等専門学校物質工学科・教授

研究者番号：80114213

(4)研究協力者

中島 大介 (NAKAJIMA, DAISUKEI)
独立行政法人国立環境研究所・研究員
研究者番号：10281411