

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：21401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820064

研究課題名(和文) 内部構造の非定常変化に着目した木質バイオマスの燃焼メカニズムの解明

研究課題名(英文) Clarification of the pyrolysis mechanism of the wooden biomass focusing on unsteady change of internal structure

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) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：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、高輝度放射光施設Spring-8のBL20B2ビームラインを利用して熱分解させた木材の内部構造のX線マイクロCTによる可視化、および熱分解過程にある木材のX線透過計測を実施した。熱分解過程にある木材内部の密度分布の変化する様子を、本研究の手法により計測できる可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：In this research, microscopic visualization of the pyrolysis in wooden biomass was conducted by using the BL20B2 beamline at "Spring-8", a large synchrotron radiation facility. Two kinds of measurements, that is, the X-ray computed tomography (CT) and the X-ray transmission imaging, were applied to observe difference internal structure of wood caused by thermal pyrolysis. There is a possibility that the state from which a density distribution internal specimen changes can be measured from the X-ray transmission intensity.

研究分野：熱工学

キーワード：熱工学 伝熱 バイオマス 固体燃焼 熱分解 イメージング

1. 研究開始当初の背景

バイオマス燃焼において、熱分解速度は重要な特性値の一つである。従来より、高分子化合物の熱分解速度やその組成に関して、熱重量計測 (TG) や示差熱量計測 (DTA) が従来から用いられている⁽¹⁾。

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増加するため、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。しかしながら、木質系バイオマスの内部構造や内部での現象の観測は困難であり、近年工業用 X 線を用いた内部の可視化も行われ始めている⁽²⁾ もの、その厚さ方向の熱分解の様相について詳細なメカニズムの報告は無いようである。

実際の燃焼条件下のように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が極めて重要となる。

2. 研究の目的

申請者はこれまで、固体高分子形燃料電池の性能向上のため、多孔質構造をもつガス拡散層について含水状態から乾燥状態に至る過程の内部液水挙動と酸素拡散現象の同時計測を、高輝度放射光施設 SPring-8 で実施してきた⁽³⁻⁷⁾。本研究では、この微細多孔質構造の可視化の経験を活かし、熱分解中の木質系バイオマスに適用する。すなわち、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することにより、バイオマス内部構造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。2 年間の研究期間で下記の項目を実施する。

(1) 熱重量計測および示差熱量計測を行なうことにより、計測対象となる可燃性固体の熱的基礎特性を把握する。とりわけ加熱速度、試料の種類をパラメータとし詳細に分析する。

(2) 上記の熱的基礎特性計測結果から熱分解速度を制御し、SPring-8 の高輝度放射光による高速 X 線 μ CT による間欠的時間発展挙動計測を試みる。

(3) 熱分解過程にある試料の X 線 μ CT および X 線透過計測を入熱量を変化させ内部の状況の変化を定量的に評価する。

3. 研究の方法

(1) 従来の手法である熱重量計測を行なう

ことにより、熱平衡状態 (すなわち、均一な内部温度) の木質系バイオマスの熱分解特性を測定した。測定は、加熱速度や試料の種類をパラメータとして行なった。本データは、高輝度放射光を利用した、温度分布を有する木質系バイオマスの熱分解挙動の考察において基礎データとなる。

(2) 小型高温加熱炉を 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、熱分解過程にある木材の連続 X 線透過像を撮影および、熱分解前後の X 線 μ CT 計測を実施した。試料は回転ステージにセラミック製のピンを立て炉内へ挿入した。また、回転ステージと小型高温加熱炉は独立しており、試料台のみが回転することにより X 線 CT 撮影も可能である。本研究では 500 °C 付近まで昇温することから X 線透過窓はアルミとした。高温加熱炉内は窒素雰囲気としノズルヒーターと補助ヒーターにより昇温した。ノズルヒーターからの高温窒素は整流メッシュを通り炉内の流速は約 0.17 m/s とした。なお、窒素雰囲気とすることにより、気相での有炎燃焼は起こらない。熱分解前の試料の形状・サイズは直径 4 mm、高さ 3 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 2.74 μ m 相当である。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 を選択した。

4. 研究成果

図 1 は熱重量計測結果の一例である。試料として市販ひのき材を用い、窒素雰囲気中で昇温した。試料はともに重量・直径がほぼ等しいものを用いている。熱分解に伴い、急激に重量が減少する様子が見取れるが、加熱速度を変化させると重量が減少開始する雰囲気温度に変化が生じた。ゆっくりと昇温した場合、雰囲気温度に試料内部への熱浸透が追従しやすい。

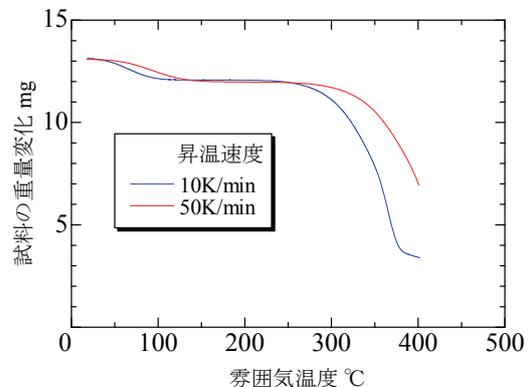
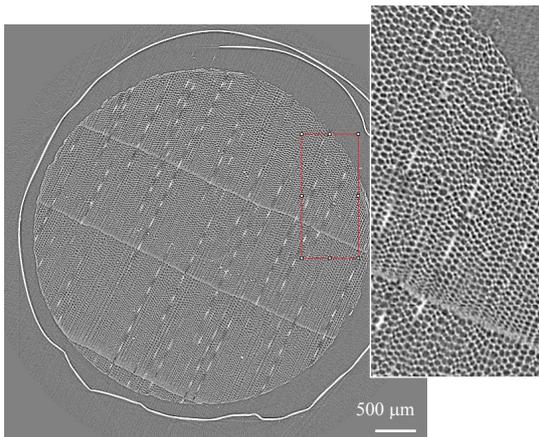
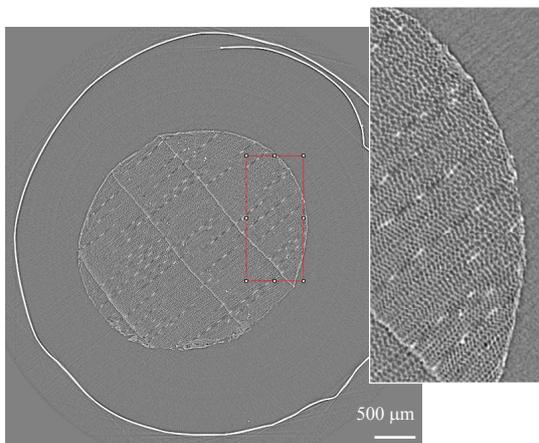


図 1 昇温速度を変化させた場合の熱重量計測結果の一例 (試料：ひのき、雰囲気：窒素)

図2(a), (b)はX線CTによる木材試料の内部構造の可視化画像であり、図2(a)は熱分解前、図2(b)は熱分解後の内部の断面画像の一例を示している。なお、同一の試料ではないが、切り出した木材は同一である。白い部分がX線を吸収し、暗い部分がX線を透過している領域を表している。X線CT像より木材試料中の中空繊維構造(仮導管)一本一本の認識が可能である。熱分解後では木材試料は断面直径で熱分解前の67%程度に収縮している。また、拡大画像から、熱分解により中空の仮導管も収縮していた。なお、赤枠で囲んだ領域を右側に拡大して示している。



(a) 熱分解前のひのきのX線 μ CT像の例：中空の仮導管構造がはっきりと観察できる。



(b) 熱分解後のひのきのX線 μ CT像の例：熱分解前(a)と比較して全体が収縮し、仮導管構造が明確でなくなっている。

図2 SPring-8 BL20B2 ビームラインで撮影した木材試料(ひのき)のX線 μ CT像

木質バイオマス試料の熱分解する過程をリアルタイムでX線透過計測を行うため、実験装置は、SPring-8の現地ビームラインハッチ内で作動できるように設計開発した。上述のラボでの熱重量計測条件に出来る限り近づけてSPring-8で再現し、試料が熱分解し

ていく過程の透過像データを1s毎に撮影を行った。熱重量計測による試料の初期重量は、リアルタイムX線透過計測で用いた試料の初期重量と比較的近いものを用いることにより解析を行った。熱重量計測による結果とX線透過計測により得られた透過像の輝度値(透過光強度)の変化は良く対応していることを明らかにした。例えば、図3は昇温速度50 $^{\circ}$ C/minにおける熱重量計測の温度と試料の重量変化の結果に、同じく昇温速度50 $^{\circ}$ C/minで熱分解する過程のリアルタイムX線透過計測による透過像を温度で対応させた結果を示している。熱重量計測による試料の初期重量は、今回のリアルタイムX線透過計測で用いた試料の初期重量と比較的近いものを用いている。熱重量計測の結果から300 $^{\circ}$ Cから重量が減少を始め、350 $^{\circ}$ C付近でさらに大きく重量が変化していることが分かる。400 $^{\circ}$ Cに達すると初期重量の約60%まで重量が減少している。X線透過計測による透過像と対応させてみると、透過像AからCでは試料の変化は観察されない。図3からは分かりにくいですが、透過像DではCに対して収縮していた。また透過像Eは、明らかに収縮しており、熱重量計測による重量変化と対応している。

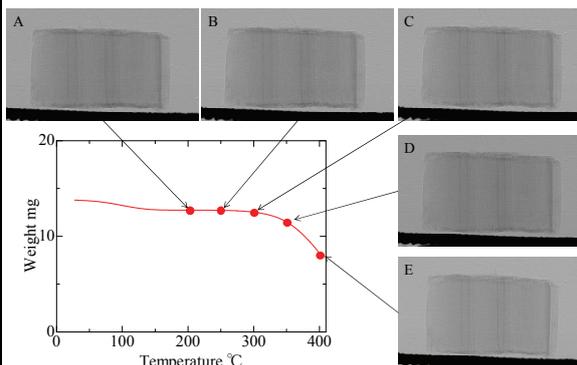


図3 熱重量計測による結果とX線透過計測により得られた透過像の対応関係

図4は、図3に対応する透過像AからEの試料の高さ中心部での幅方向のX線透過量を示している。この図から、熱分解の進行により透過像の輝度値が低下しており、X線が透過しやすくなっていることが分かる。また、透過像DからEの過程で収縮量が増大していることが分かる。

本研究において、円柱状の試料を用いたことから、軸対称と仮定すると、撮影されたX線透過光強度分布を $I(y)$ [-]、試料断面の強度分布 $\epsilon(r)$ [-]とし、アーベル変換、逆アーベル変換を適用できる可能性を検討した。図5(a), (b)に、昇温速度10 $^{\circ}$ C/min, 50 $^{\circ}$ C/minにおけるX線透過像に対して逆アーベル変換を行なった結果を示す。ここで、縦軸は透過光強度分布を反転した値を示しており、木材試料断面の密度分布を示していると考えられる。いずれの条件においても雰囲気温度上

昇に伴い $\varepsilon(r)$ [-] は減少している. 350℃以上になると昇温速度 50 °C/min の場合では $\varepsilon(r)$ [-]は大きく減少するのに対し, 昇温速度 10 °C/min では緩やかに減少していくことが分かる. 特に昇温速度 50 °C/min の場合, 試料外側の変化が大きいように思われるが, 更なる実験が望まれる. 熱分解により木材試料を構成する物質がガス化し, 試料内部の密度が変化するリアルタイムでの様子を, X線の透過強度から計測できる可能性を示した.

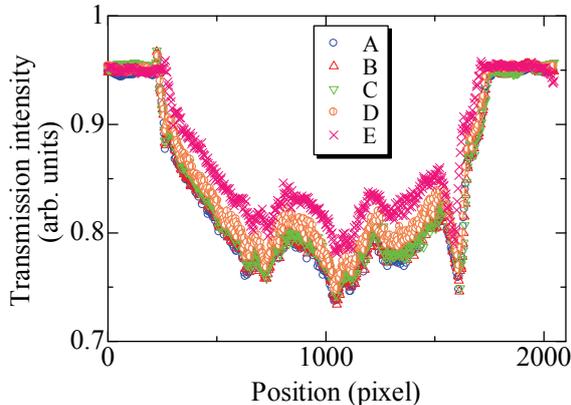
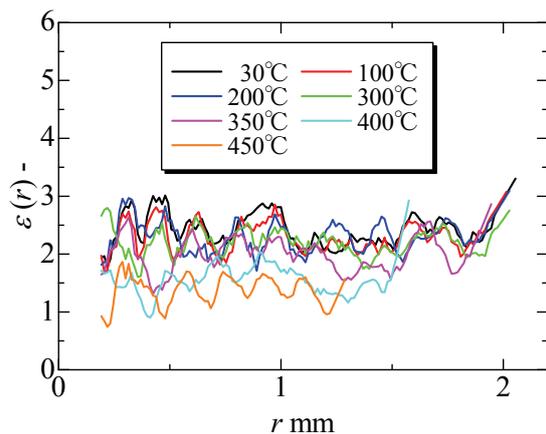
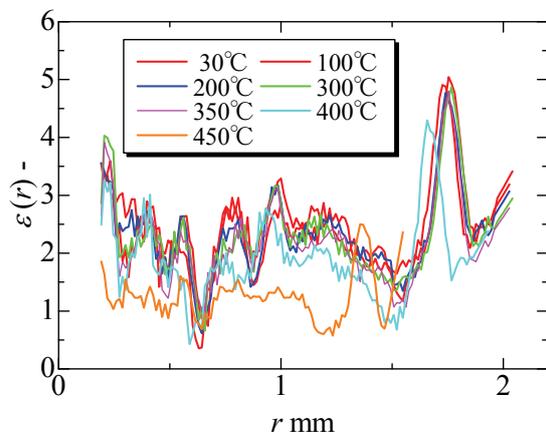


図4 熱分解に伴うリアルタイム X線透過強度変化の推移: A~E は図3の画像に対応



(a) 昇温速度 10°C/min



(b) 昇温速度 50°C/min

図5 逆アーベル変換による試料内部の X線吸収分布

2年間の研究により, 当初目的の時々刻々と

変化するような条件下における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手法を SPring-8 の高輝度放射光を用いて確立した. 得られた結果の分析を進行中であり, 伝熱及び速度論的解析を引き続き行い取りまとめる. 次期の研究課題へ継続する.

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) 渡部, 岡崎, 燃焼学会誌, Vol.24, pp.55-172 (2013).
- (3) R. Koresawa, T. Daitoku, Y. Utaka, 23rd International Symposium on Transport Phenomena, New Zealand: CD-ROM, (2012)
- (4) 是澤, 大徳, 宇高, 上杉, 大型放射光施設 SPring-8 産業利用課題報告書 2012A, 課題番号 2012A1632 (2012)
- (5) 是澤, 大徳, 宇高, 上杉, 日本機械学会論文集 B 編, Vol.77, No.782, pp.2019-2027 (2011).
- (6) R. Koresawa, T. Daitoku, Y. Utaka, and K. Uesugi, Proc. of 22nd International Symposium on Transport Phenomena, CD-ROM (2011)
- (7) T. Daitoku, 他7名, 21st International Symposium on Transport Phenomena, CD-ROM (2010)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① 大徳忠史, 大上泰寛, 木質バイオマス内部非定常熱分解挙動のリアルタイム計測手法の構築, 平成26年度 SPring-8 産業新分野支援課題・一般課題 (産業分野) 実施報告書 (2014B), 課題番号 2014B1636, 査読無し.
- ② 大徳忠史, 大上泰寛, 木質バイオマス内部の非定常熱分解挙動のリアルタイム計測の可能性検討, 平成26年度 SPring-8 産業新分野支援課題・一般課題 (産業分野) 実施報告書 (2014A), 課題番号 2014A1588, 査読無し.

[学会発表] (計 8 件)

- ① 大徳忠史, 大上泰寛, SPring-8 木材科学ワークショップ 進歩する木のかがく〜放射光を用いた木材研究フロンティア〜, 京都 (2016.03).
- ② 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).
- ③ 大徳忠史, 大上泰寛, 木質バイオマス内部の非定常熱分解挙動のリアルタイム計測の可能性, 第12回 SPring-8 産業利用報告会,

P-59/J-05, 川崎 (2015.09).

- ④ Tadafumi Daitoku, Tomohiro Takahashi, Takashi Tsuruda, Flame Spread along a paper disk in a narrow channel, The 25th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems, Leeds, UK, USB-No193 (2015.8).
- ⑤ 大徳忠史, 大上泰寛, 押部聖也, 鶴田俊, 邱建輝, 境英一, 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)
- ⑥ 高橋智浩, 大徳忠史, 鶴田俊, 狭い空間内における可燃性固体の燃え拡がり挙動と対流場, 第52回日本伝熱シンポジウム講演論文集, CD-ROM-No. B222, 福岡 (2015.06) .
- ⑦ 大徳忠史, 鶴田俊, 高橋智浩, 狭い空間内における可燃性固体の燃え拡がりに及ぼす着火条件の影響, 第52回燃焼シンポジウム講演論文集, pp. 470-471, 2014. 12., 岡山.
- ⑧ 大徳忠史, 大上泰寛, 燃え拡がった可燃性固体内部の熱分解様相の非破壊微視的観察, 第11回SPring-8産業利用報告会, 2014. 09., 姫路.

[その他]

報告書

- ① 大徳忠史, 大上泰寛, 佐々木凌介, 今井捷太郎, 小林耕起, リアルタイム X線可視化計測手法による木質バイオマス内部の非定常熱分解挙動の解明, 利用課題実験報告書, 課題番号 2015B1432.

ホームページ等

<http://www.akita-pu.ac.jp/stic/souran/study/detail.php?id=299>

<http://www.akita-pu.ac.jp/stic/souran/scholar/detail.php?id=280>

6. 研究組織

(1) 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