Technical Paper

Special articles: Biomass

特集：バイオマス

Elemental Speciation Analysis of Iron Compounds
in Carbonized Biomass and Its Thermal Behavior by Oxidation ReactionAtsushi UEDA^{*1†}, Hideki KAWAI^{*2}, Hiroshi NOGAMI^{*3}, Satoru HIRA^{*4}, Kenji SUZUKI^{*4}, and Ryuji TAKEDA^{*4}

(Received April 2, 2018)

バイオマス炭化物の鉄化合物形態解析と酸化反応による熱挙動

上田厚志^{*1†}, 河合秀樹^{*2}, 埜上 洋^{*3}, 日良 聡^{*4}, 鈴木健治^{*4}, 武田龍二^{*4}

Waste biomass may contain artificial compounds added during the intermediate treatment process of biomass, as well as natural inorganic matter and compounds discharged by human activity. Carbonized biomass produced for the purpose of fuel utilization for example, may affect self-heating characteristics depending on the compound added. In this study, in order to evaluate the effect on self-heating characteristics by iron compounds produced by carbonization, poly ferric sulfate was selected as a compound to be added, and elemental speciation of iron compounds and thermal behavior by oxidation reaction of carbonized biomass were analyzed. As a result, it was found that carbonized biomass containing poly ferric sulfate may have decreased self-heating characteristics by retaining under air atmosphere for several days. From elemental speciation analysis of iron compounds, it was confirmed that hydrates of FeSO_4 exists in carbonized biomass immediately after production and become $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ after oxidation reaction. As a result of analysis of thermal behavior of carbonized biomass, it was found that heating value due to oxidation reaction tended to increase according to the amount of poly ferric sulfate. When the amount of poly ferric sulfate is large, it could greatly affect heating value of the whole of carbonized biomass.

Key Words

Biomass, Carbonization, Poly ferric sulfate, Oxidation

廃棄物系のバイオマスには、天然由来の無機物や人間活動に伴って排出される化合物の他、バイオマスの中間処理工程の中で添加される人工的な化合物が含まれる場合がある。燃料利用等を目的にバイオマスから炭化物を製造する場合、添加される化合物によっては、自己発熱性に影響を与える可能性がある。そこで本研究では、炭化処理にて生成された鉄化合物による自己発熱性への影響を評価するため、添加する化合物としてポリ硫酸第二鉄を選定し、鉄化合物の形態解析と酸化反応による熱挙動について確認を行った。その結果、ポリ硫酸第二鉄を含むバイオマスから製造された炭化物は、数日間空気雰囲気下で保持することにより、もとのバイオマスより自己発熱性が抑制される可能性があることがわかった。鉄化合物の形態解析の結果によると、製造直後の炭化物には、 FeSO_4 の水和物が存在し、それを酸化させることにより $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ となることが確認された。また、炭化物の発熱挙動を確認した結果、添加するポリ硫酸第二鉄の量に応じて酸化反応による発熱量が増す傾向が認められた。ポリ硫酸第二鉄の添加量が多い場合には、炭化物全体の発熱に大きな影響を与えることが示唆された。

キーワード

バイオマス, 炭化, ポリ硫酸第二鉄, 酸化

- ※1 Environmental Business Division,
TSUKISHIMA KIKAI CO., LTD.
3-5-1, Harumi, Chuo-Ku, Tokyo, 104-0053, Japan
- ※2 Division of Production Systems Engineering,
Muroran Institute of Technology
27-1, Mizumoto-cho, Muroran, 050-8585, Japan
- ※3 Institute of Multidisciplinary Research for Advanced
Materials, Tohoku University
2-1-1 Katahira Aoba-ku, Sendai, 980-8577, Japan
- ※4 Development Division, Laboratory,
TSUKISHIMA KIKAI CO., LTD.
1-12, Shiohama, Ichikawa, Chiba Prefecture, Japan

† Corresponding author: atsuo_ueda@tsk-g.co.jp

- ※1 月島機械株式会社 水環境事業本部
東京都中央区晴海 3 丁目 5 番 1 号
- ※2 室蘭工業大学 工学研究科 生産システム工学系専攻
室蘭市水元町 27 番 1 号
- ※3 東北大学 多元物質科学研究所
仙台市青葉区片平 2 丁目 1 番 1 号
- ※4 月島機械株式会社 開発本部 研究所
千葉県市川市塩浜 1 丁目 12 番地

1. 緒 言

バイオマスは、太陽エネルギーと生物活動がある限り持続的に再生可能な資源であり、エネルギー資源の乏しい我が国にとって貴重なエネルギー源となっている。また、バイオマスはカーボンニュートラルという特性を持っていることから、化石燃料の代替燃料として利用することで温室効果ガスの削減にも寄与する。こうした利点を持つバイオマスの活用を推進するため、2009年6月に制定されたバイオマス活用推進基本法に基づき2010年12月にバイオマス活用推進基本計画が策定されている(2016年9月に改定)。また、2011年3月に発生した東日本大震災を契機に、再生可能エネルギー電気の導入推進を目的として、2012年7月に固定価格買取制度が施行され、発電のエネルギー源としての利用が拡大している。

エネルギー源として利用可能なバイオマスは、大きく分けて廃棄物系、未利用系、生産系に分類される。バイオマスをエネルギー利用する際、特に廃棄物系バイオマスの畜産廃棄物や家庭ごみ、汚泥等については、水分や臭気の問題でそのままの形態で利用するのが困難な場合があり、その対策の一つとして炭化処理が行われる。バイオマスから製造された炭化物(以下、バイオマス炭化物)は、石炭に類似した性状を示すことから、石炭代替燃料としての利用が可能であるが、石炭同様、空気雰囲気下で酸化反応を起こすため、発熱特性を十分に把握した上で取り扱うことが重要である。

石炭の自己発熱性に影響を与える因子としては、外的環境によるものと石炭の性状によるものがある。前者は、石炭の貯留時における堆積量、期間、温度、空気の流通等があり、後者は、石炭の可燃分組成、揮発分、灰分、含水率、粒径、表面積等が挙げられる。石炭の性状による影響については既往の研究において数多くの報告がなされている。Wangら¹⁾²⁾が報告するには、石炭の酸化には二つの反応経路が存在し、一つは石炭が酸化されてCO₂やCOといったガスを迅速に生成する反応で、もう一つは酸素の化学吸着である。化学吸着の反応過程では、まず石炭に酸素が吸着され過酸化物を生成し、ヒドロキシル基、カルボニル基、カルボキシル基を経て、新たな活性サイトが生み出され、酸素の吸着が繰り返されるとしている。

これらの反応は、水や無機物の存在により反応速度が変

化することが知られている。Clemensら³⁾は、石炭表面に水が存在すると、水がない場合と比較してラジカルが安定して存在できるようになり、その結果、酸化反応が促進するが、含水率が高くなり水の層が厚くなると、酸素の拡散が阻害され酸化反応が抑制されると報告している。また、Zhangら⁴⁾⁵⁾は、オーストラリア産の褐炭と金属塩を用いて、無機物が酸化反応に与える影響を評価しており、炭酸カルシウム(CaCO₃)、酢酸ナトリウム(CH₃COONa)、酢酸カリウム(CH₃COOK)、黄鉄鉱(FeS₂)を混合した場合に酸化速度が促進され、塩化ナトリウム(NaCl)、塩化カリウム(KCl)を混合した際に酸化速度が抑制されると報告している。

廃棄物系のバイオマスには、天然由来の無機物の他、人間活動に伴って排出される化合物や、バイオマスの中間処理工程の中で添加される人工的な化合物が含まれる。特に、含水率が高いものまたは臭気強いバイオマスでは、脱水性向上や臭気抑制等を目的として、多量の鉄化合物を添加する場合がある。著者の経験から、鉄化合物を含む原料を炭化処理すると自己発熱性が増す傾向があるが、既往の研究において、廃棄物系のバイオマスを原料とする炭化物の自己発熱性について報告された事例はない。そこで本研究では、鉄化合物による自己発熱性への影響を評価するため、鉄化合物の形態解析と酸化反応による発熱挙動について確認を行ったので、その結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 鉄化合物の分析

2.1.1 分析方法

鉄化合物の分析は、XAFS(X-ray Absorption fine structure: X線吸収微細構造)とXRD(X線回折、(株)リガク製SmartLab SE)を用いた。XAFSは、測定対象の結晶性や有機物の含有に関係なく測定可能という利点を有するが、測定可能な施設が限られており時間的な制約もあることから、鉄化合物の含有量が多い場合はXRDによる測定を行った。

XAFSの測定は、大型放射光施設であるSPring-8(ビームラインBL14B2)を利用し、透過法にて行った。XAFS測定の概要をFig. 1に示す。吸収係数 μ は以下の式で算出される。

$$\mu t = -\ln(I/I_0)$$

Fig. 1 Outline of XAFS method

t は試料の厚さ、 I_0 はSi(111)モノクロメーターで単色化された入射X線の強度、 I は透過X線の強度である。XAFSで得られたスペクトルは、(株)リガク製ソフトウェアREX2000を用いて解析を行い、バックグラウンド(空気により散乱したスペクトル)を差し引いた後、大きな振動構造が観察されなくなった7,400 eV付近で $\mu t=1$ となるように規格化を行った⁶⁾。

2.1.2 試料の製造条件

バイオマスに人工的に添加された鉄化合物が炭化処理によりどのような形態になるか確認するため、添加する薬剤としてポリ硫酸第二鉄を選定し、各種試料を製造した。なお、ポリ硫酸第二鉄(poly ferric sulfate (PFS))は $[\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2}]_m$ の化学式で示される化合物で、 H_2S の抑制やバイオマスの脱水助剤等として広く利用されている薬剤である。薬剤として流通しているものは水溶液であり、主成分のFeと SO_4^{2-} の合計が質量分率の約4割を占める。製造メーカーが公表している組成例(溶液中の質量分率)をTable 1に示す。以下の実験でポリ硫酸第二鉄を使用する場合は、希釈や濃縮を行わず原液のまま使用した。

(1) ポリ硫酸第二鉄単独試料

ポリ硫酸第二鉄の形態変化を確認するため、ポリ硫酸第二鉄単独で炭化と同様の処理(窒素雰囲気下での熱処理)を行い、XAFS測定を行った。熱処理の方法は以下に示すとおりである。

まず、ポリ硫酸第二鉄溶液を乾燥して乾燥物を製造し、次に、Fig. 2に示すように石英ガラス管の中央部に試料を保持し、窒素ガスを流通しながら、試料直近に配した温度計が所定の温度となるよう電気ヒーターで加熱した。熱処理時間は商用プラントと条件を合わせるため1時間とし、熱処理温度は、250℃、350℃、500℃の3条件とした。

Table 1 Composition of poly ferric sulfate (PFS) aqueous solution

item	unit	value
specific gravity (20℃)	—	1.457
pH	—	2.2
T-Fe	%	11.3
Fe^{2+}	%	< 0.01
SO_4^{2-}	%	26.9
Cl^-	%	< 0.01

Fig. 2 Carbonization equipment in laboratory

(2) ポリ硫酸第二鉄とセルロースの混合試料

ポリ硫酸第二鉄の形態変化について、有機物の存在による影響を確認するため、ポリ硫酸第二鉄とバイオマスの構成成分の一つであるセルロースを混合した模擬サンプルを製造した。炭化物を製造するにあたり、セルロースは混合性や拡散性を考慮し、パウダー状のものを使用した。セルロースパウダーとポリ硫酸第二鉄の混合比は、Fe、C、Hの含有量が、ポリ硫酸第二鉄由来の鉄化合物を含むバイオマス原料から炭化物を製造する商用プラントの乾燥原料とほぼ同等となるようセルロースパウダー9.8 g (dry)とポリ硫酸第二鉄水溶液10.8 gを混合した。乾燥原料と模擬サンプルの組成(質量分率)をTable 2に示す。

模擬サンプルの製造は、まず、セルロースパウダーとポリ硫酸第二鉄の混合物を乾燥した後、2.1.2 (1)に示した方法と同様の手順にて炭化処理した。

(3) 商用プラント採取試料

ポリ硫酸第二鉄由来の鉄化合物を含むバイオマス原料から炭化物を製造する商用プラントにおいて、各プロセスから以下に示す試料を採取し、そのうち、②～④の試料を対象としてXAFS測定を行った。

- ①バイオマス原料：商用プラントの入口の処理対象物
- ②乾燥原料：バイオマス原料を乾燥したもの
- ③炭化物：乾燥原料を炭化したもの
- ④酸化後炭化物：炭化物を空気雰囲気下で数日間保持したもの

この商用プラントでは、まず、バイオマス原料を熱風乾燥機により水分20～30%程度まで乾燥し、外熱キルン型の炭化炉にて300～350℃程度の温度で約1時間かけて炭化する。製造された炭化物は、数日間空気雰囲気下に保持された後、燃料化合物として出荷される。

(4) ポリ硫酸第二鉄と商用プラントのバイオマス原料の混合試料

バイオマス原料にポリ硫酸第二鉄を添加し炭化物を製造した際の鉄化合物の形態を明確にするため、ポリ硫酸第二

Table 2 Composition of dried biomass and simulated sample

		Dried biomass	Simulated sample
moisture	%	17.8	-
ash	dry%	36.6	-
C	dry%	32.2	27.8
H	dry%	5.0	5.5
N	dry%	4.3	<0.1
S	dry%	1.8	6.2
O	dry%	20.0	53.3
Fe	dry%	7.0	7.3
Mg	dry%	0.49	-
Al	dry%	1.8	-
Si	dry%	2.8	-
P	dry%	2.1	-
Ca	dry%	1.9	-
other	dry%	20.4	-

Table 3 Composition of dried biomass mixed with PFS

		C	H	N	O	Fe	S	other
Dried biomass	dry%	28.1	4.6	3.7	18.1	4.0	1.5	40.0
Dried biomass mixed with PFS	dry%	9.9	1.6	1.3	36.8	20.6	15.8	14.0

Table 4 Composition of biomass added PFS

		C	H	N	O	Fe	S	other
no PFS	dry%	49.1	4.6	7.1	11.1	1.8	0.9	25.4
add PFS	dry%	45.3	4.3	6.6	11.1	4.6	1.1	27.1
add more PFS	dry%	41.1	4.0	6.1	11.6	8.6	1.5	27.1

鉄を過剰に添加した試料を製造した。混合比は、バイオマス原料の CHO の合計に対して、ポリ硫酸第二鉄の Fe が重量比でほぼ同量となるようバイオマス原料 7.6 g (dry) とポリ硫酸第二鉄溶液 36.7 g を混合した。ポリ硫酸第二鉄混合前後の組成を Table 3 に示す。

炭化物の製造は、まず、商用プラントから採取したバイオマス原料にポリ硫酸第二鉄を混合し、乾燥を行った後、2.1.2 (1) に示した方法と同様の手順にて炭化処理した。また、得られた炭化物を空気雰囲気において 105℃ で 24 時間保持し酸化させた試料も製造した。

2.1.3 試料の前処理・保管条件

今回測定対象とした試料は、空気雰囲気下において酸化反応により鉄化合物の形態が変化するため^{7) 8)}、試料の前処理や保管条件は次のとおりとした。

XAFS 測定では、試料の密度や厚さの違いによる X 線の吸収への影響を避けるため、前処理として錠剤成型を行う。また、適切な吸収スペクトルを得るためには、対象元素の濃度が一定範囲内にある必要があるため、濃度が高い場合は窒化ホウ素を用いて希釈する。試料と窒化ホウ素をメノウ乳鉢に入れて、粉碎しながら十分に混合する操作を行った後、油圧プレスで錠剤状に成型した。これら前処理操作は全てアルゴンガス雰囲気に保持したグローブボックス内で行い、成型後の試料は、セラミック蒸着樹脂製の袋でシールし、測定まで酸素が透過しない状態で保管した。また、商用プラントや実験装置から炭化物を採取する場合には、試料を採取後速やかに大量の脱酸素剤を入れたセラミック蒸着樹脂製の袋に入れ、常温にて酸素を遮断した状態で保管した。また、保管期間中の酸素の遮断状態を確認するため、試料と共に酸素検知剤を同梱した。

2.2 鉄化合物の発熱挙動

2.2.1 分析方法

試料の酸化反応による発熱挙動は TG/DTA (示差熱分析, ネット・ジャパン(株)製 STA2500) を用いて測定した。TG/DTA の測定では、試料に残存する水分の影響を排除するため、試料を測定装置にセットした後、窒素雰囲気下で所定の温度 (90℃) まで昇温し、重量が恒量となるまで乾燥を行った。次に、90℃ 一定のまま窒素雰囲気から空気雰囲気に切り替えて DTA の測定値が一定となるまで温度を保持

し (約 120 分)、発熱の挙動を確認した。

2.2.2 試料の製造条件

(1) 商用プラント炭化物

原料中にポリ硫酸第二鉄由来の鉄化合物を含む商用プラントにおいて、製造直後の炭化物 (炭化温度約 300℃) と、その炭化物を数日間空気雰囲気下に保持して酸化させた炭化物を採取し、TG/DTA による測定を行った。

(2) ポリ硫酸第二鉄由来の鉄化合物の発熱挙動

酸化反応により発生する熱量は、鉄化合物の酸化反応によるものの他、官能基の酸化反応による熱量等が含まれる。そこで、鉄化合物単独の発熱挙動を確認するため、ポリ硫酸第二鉄を含まないバイオマス原料を用意し、そこにポリ硫酸第二鉄を添加して TG/DTA による測定を行った。ポリ硫酸第二鉄の添加量は、バイオマス原料 50.4 g (dry) に対し、9.2 g と 22.9 g の 2 条件とした。添加後の組成を Table 4 に示す。炭化物の製造条件は 2.1.2(1) 項に示す方法とした (炭化温度約 300℃)。

2.2.3 試料の前処理・保管条件

2.1.3 項に示した方法と同様とした。

3. 実験結果・考察

3.1 鉄化合物の形態について

(1) ポリ硫酸第二鉄単独

ポリ硫酸第二鉄単独による乾燥物、熱処理物 (熱処理温度 250℃, 350℃, 500℃) の XAFS 測定結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 では X 線吸収端近傍のエネルギー領域のスペクトル (XANES) を示している。乾燥物、熱処理物ともにスペクトルがほぼ重なっており、ポリ硫酸第二鉄単独での乾燥および熱処理では、鉄化合物の結晶構造の変化は認められなかった。図示はしないが、XRD 分析の結果、化学組成としては $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の形態で存在していることが確認された。

(2) ポリ硫酸第二鉄とセルロースパウダーの混合物

ポリ硫酸第二鉄とセルロースパウダーの混合物である模擬サンプルの乾燥物および炭化物 (炭化温度 250℃, 350℃, 500℃) の XAFS 測定結果を Fig. 4 に示す。模擬サンプル乾燥物のスペクトルは、ポリ硫酸第二鉄単独の乾燥物とほぼ同じであり、鉄化合物の変化はないと考えられる。つまり、乾燥操作においては、有機物の存在有無により、ポリ硫酸第二鉄由来の鉄化合物の形態が変化しないことを示している。

Fig. 3 XANES spectrum of dried and carbonized PFS

Fig. 4 XANES spectrum of simulated sample mixed with PFS and cellulose

一方、250℃炭化物と350℃炭化物のスペクトルは、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ のスペクトルと形状に近い。また、500℃炭化物については Fe_3O_4 のスペクトルと形状に近い。

以上の結果から、セルロースパウダーとポリ硫酸第二鉄の混合物における鉄化合物は三価の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の形態で存在し、250～350℃程度で炭化処理することにより還元が進み二価の $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ となり、さらに500℃まで炭化温度を

上げると二価と三価のスピネル構造を持つ Fe_3O_4 になることが示唆された。

(3) 商用プラント採取試料

商用プラントの各種試料について鉄化合物の形態を確認するため、まずは標準試料としてFe, FeS, FeS_2 , FeO, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$, Fe_2SiO_4 , FeCl_3 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ についてXAFS測定を行った。これらのうち、Fe, FeO, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の測定結果をFig. 5に示す。

次に、乾燥原料、炭化物、酸化後炭化物について、XAFS測定の結果をFig. 6に示す。標準試料(Fig. 5に示した以外の標準試料も含む)のスペクトルと比較したが、いずれの鉄化合物とも近似できなかった。原因として、Feが特

Fig. 5 XANES spectrum of standard samples of iron compounds

Fig. 6 XANES spectrum of dried biomass, carbonized biomass and carbonized biomass after oxidation

定の化合物で在していないことが考えられる。さらに、Feに近接する元素が多数存在するため、標準試料のスペクトルに近似したスペクトルを示さないと推察される。

一方、Feの価数とスペクトルの挙動については一定の傾向が認められる。Fig. 5において、Feが最も低エネルギー側に位置し、価数の増加と共に高エネルギー側にシフトしている(FeO 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ は2価、 Fe_3O_4 は2価と3価の混合、 Fe_2O_3 は3価)。これは、XAFS測定において、スペクトルの挙動を確認することにより、Feの価数の挙動を推定できることを示している。Fig. 6に示すように、炭化物のスペクトルは乾燥原料に対して低エネルギー側にシフトした。これは、乾燥原料が炭化処理される際、希薄酸素雰囲気下で加熱処理されるため還元反応が進行し、価数の小さな鉄化合物が生成されたためと考えられる。したがって、炭化物は乾燥原料と比較して酸化反応を生じやすく、自己発熱性が増していると言える。一方、酸化後炭化物のスペクトルは高エネルギー側にシフトした。これは、炭化物が空気雰囲気下で数日間保持される間に酸化が進行し、価数の大きな鉄化合物へ変化したためと考えられる。したがって、酸化後炭化物は炭化物や乾燥原料と比較して酸化反応を生じにくく、自己発熱性が抑制されていると言える。

なお、Fig. 5とFig. 6のデータは筆者らがSPring-8利用研究成果集^{7) 8)}に記載した内容を再編集したものである。

(4) ポリ硫酸第二鉄と商用プラントのバイオマス原料の混合試料

商用プラントのバイオマス原料にポリ硫酸第二鉄を過剰に添加した試料について、酸化前と酸化後の炭化物のXRD分析の結果をそれぞれFig. 7とFig. 8に示す。この結果より、バイオマスに混合されたポリ硫酸第二鉄は炭化処理により $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=1,4,7$) となり、この炭化物を酸化させることにより、 Fe(OH)SO_4 となることが確認された。

(2), (4) の結果から、バイオマス原料に添加されたポリ硫酸第二鉄はFig. 9に示すような挙動を示すことが確認された。

Fig. 7 Iron compounds in carbonized biomass mixed with PFS

Fig. 8 Iron compounds in carbonized biomass mixed with PFS after oxidation

Fig. 9 Behavior of iron compounds in carbonized biomass mixed with PFS

3.2 鉄化合物の発熱挙動について

(1) 商用プラント炭化物の発熱挙動

原料中にポリ硫酸第二鉄由来の鉄化合物を含む商用プラントから採取した炭化物のTG/DTA測定結果をFig. 10に示す。製造直後の炭化物は、空気雰囲気中に切替えた直後にDTAの明確なピークが認められ、発熱反応を生じる化合物が含有していることが示された。一方、酸化後炭化物は、ピークは認められるが明らかに小さくなっており、酸化反応が進行していたことが裏付けられた。測定中の発生熱量に比例すると考えられるDTAピーク面積(試料単位重量あたり)と比較すると、酸化後炭化物は酸化前の10%以下となっていた。

Fig. 10 TG/DTA results of carbonized biomass before and after oxidation

Fig. 11 Influence of amount of PFS to TG/DTA results

Fig. 12 Relationship between Fe content and DTA peak area

(2) ポリ硫酸第二鉄由来の鉄化合物の発熱挙動

ポリ硫酸第二鉄を含まないバイオマス原料にポリ硫酸第二鉄を添加して製造した炭化物の TG/DTA 測定結果を Fig. 11 に示す。また、炭化物中の Fe 含有率と DTA ピーク面積の関係を Fig. 12 に示す。DTA ピーク面積は、PFS 添加無しの場合の面積を 1 として相対的に示した。Fe 含有率と DTA ピーク面積には正の相関が認められ、ポリ硫酸第二鉄由来の鉄化合物が発熱に寄与していることが裏付けられた。この発熱反応は、前述した鉄化合物の形態解析より、 FeSO_4 の水和物が $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ に酸化される反応に基づくものと考えられる。TG/DTA では発熱量の絶対値を正確に測定できないため、今後、他の測定法により発熱量を測定していきたい。

4. 結 言

廃棄物系のバイオマスを原料とする炭化物について、ポリ硫酸第二鉄由来の鉄化合物の形態解析及び酸化反応による発熱挙動について確認を行った。

- (1) ポリ硫酸第二鉄由来の鉄化合物を含むバイオマス原料から炭化物を製造する際、炭化物を空気雰囲気下で数日間保持して酸化を進行させることにより、もとのバイオマス原料よりも自己発熱性を抑制できる可能性があることが示唆された。
- (2) ポリ硫酸第二鉄単独での乾燥および炭化処理では、鉄化合物の結晶構造や価数の変化は認められないが、有機物の存在下では還元反応が進み、 $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=1,4,7$) が生成される。これらの鉄化合物は、空気雰囲気下に保持すると、酸化反応により $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ となることが確認された。
- (3) ポリ硫酸第二鉄の添加量に応じて炭化物の酸化反応による発熱量が変化したことから、ポリ硫酸第二鉄由来の鉄化合物が発熱に寄与していることが裏付けられた。今後、発熱量の絶対値を正確に測定していきたい。

文 献 : References

- 1) Wang, H.; Dlugogorski, B. Z.; Kennedy, E. M., *Combustion and Flame*, **134**, 107-117 (2003)
- 2) Wang, H.; Dlugogorski, B. Z.; Kennedy, E. M., *Progress in Energy and Combustion Science*, **29**, 487-513 (2003)
- 3) Clemens, A. H.; Matheson, T. W., *Fuel*, **75**, 891-895 (1996)
- 4) Zhang, D. K.; Sujanti, W., *Fuel*, **78**, 549-556 (1999)
- 5) Watanabe, W. S.; Zhang, D. K., *Fuel Processing Technology*, **74**, 145-160 (2001)
- 6) Ota, T., Xsen Kyuusyubunkouhou - XAFS to sono ouyou -, IPC, p. 59 (2002): 太田俊明, X 線吸収分光法 -XAFS とその応用-, アイピーシー, p. 59 (2002)
- 7) Hira, S.; Ueda, A.; Suzuki, K.; Takeda, R.; Numako, C., *SPring-8 riyuu kenkyuu seikasyuu*, **5**, 105 (2017): 日良聡, 上田厚志, 鈴木健治, 武田龍二, 沼子千弥, SPring-8 利用研究成果集, **5**, 105 (2017)
- 8) Hira, S.; Ueda, A.; Suzuki, K.; Takeda, R.; Numako, C., *SPring-8 riyuu kenkyuu seikasyuu*, **6**, 109 (2018): 日良聡, 上田厚志, 鈴木健治, 武田龍二, 沼子千弥, SPring-8 利用研究成果集, **6**, 109 (2018)