竹のトレファクションにおける熱・物質移動解析

Heat and Mass Transfer Analysis During Torrefaction of Bamboo

田之上 健一郎*・西村 龍夫*・合田 公一*・野田 淳二*

Ken-ichiro TANOUE, Tatsuo NISHIMURA, Koichi GODA and Junji NODA

Key Words: Heat and Mass Transfer, Bamboo Torrefaction, Bamboo Ceramics

1. はじめに

我々人類は、これまで大量の原油を材料・エネルギー源として利用してきたが、温室効果ガスなど地球規模での環境負荷低減を見据え、バイオマスから高分子材料や燃料物資に変換しこれを利用する社会を展望するようになった。原油とバイオマスの最も大きな違いは、前者は生産できないが、後者は再生可能な資源であり持続的に利用できる点である。しかし、バイオマスからの変換技術の構築は十分ではなく、多数の研究・技術課題が残されている。そのエネルギー変換技術のひとつであるガス化¹⁾の普及が遅れている主な原因として、日本のような急峻な山でおおわれている地形だけではなく、国外においても、分散したバイオマス資源の集積・伐採・回収コストがかさむことがあげられる。山口県のバイオマス資源に着目すると、森林はもとより、管理が行えずに放置されたモウソウチクを主とする荒廃竹林の面積が年々拡大しており、その有効活用を決定することが急務となっている。

竹は、もともと低発熱量物質であるため、なんらかの手法によってエネルギー密度を高める必要がある。その一つの手段として、トレファクションがあげられる。トレファクションとは、大気圧、窒素ガス雰囲気あるいは無酸素雰囲気下で、200℃～350℃の温度で数10分から数時間行われるマイルドな熱分解プロセスのことである。竹のトレファクションの処理温度に対する一般的な傾向としては、温度が高いほど高発熱量は増加するものの、チャー収率およびエネルギー収率が下がることが報告されている²⁾⁷⁾。さらに、竹は、種類によって、もともとの高発熱量が17.5 MJ/kg～20 MJ/kgと変化し、トレファクションによる高発熱量増加量が1倍～1.2倍まで変化することも報告されている⁵⁾。いずれにしても、トレファクション後の高発熱量変化、チャー収率変化、エネルギー収率変化について議論されている報告はいくつもなされているが、リアクターの合理的な設計指針を提案するときに重要なトレファクション中の熱・化学変換メカニズムについての

詳細な報告例はなされているとはいえない。

田之上ら⁸⁾¹¹⁾はこれまでに、木質バイオマスの400℃< $T < 800$ ℃程度の熱分解過程における熱・化学反応および減容過程に関する検討を行ってきており、実験結果を概ね再現できる数値シミュレータを開発している。今回対象としている竹のトレファクションについては、前述の種類⁵⁾のほかに、生育年数、産地などによっても大きく変化することが予想され、低温度熱分解にも対応可能な数値シミュレータに改良することが望ましい。

一方で、竹は再生可能な資源であり、近年、環境にやさしい天然素材として再評価されつつある。竹パルプを用いたコーヒー用フィルターや竹繊維の混入した衣服、竹繊維強化した生分解性複合材料（グリーンコンポジット）の開発などがその例である。また、自動車産業を中心にガラス繊維の代替材としても竹の可能性が期待されている。合田ら¹²⁾¹⁵⁾は天然繊維と生分解性樹脂を複合させたグリーンコンポジットの開発を行ってきており、これに繰り返し引張負荷処理を施すことにより、引張強度およびヤング率が5%から10%向上する事を明らかにした。さらに、合田ら¹⁶⁾¹⁷⁾は乾留竹粉とフェノール樹脂を混練・焼成させ、耐熱性を付与したバンブーセラミックスの開発も行っている¹⁶⁾¹⁷⁾。

本稿では、粒子径が1 mm程度の竹粉充填層のトレファクション中に生じる化学反応挙動、伝熱挙動ならびにバンブーセラミックス製造について、著者らが検討してきた結果¹⁶⁾¹⁸⁾を中心に述べる。

2. 竹粉末の物性

2.1 主要構成成分

Table 1に竹の主要構成成分の質量分率を示した。竹や木質バイオマスは、おもに、セルロース、ヘミセルロース、リグニン、から構成されており、それぞれの成分の熱分解過程は大きく異なることが知られている。表より、リグニ

* 山口大学大学院理工学研究科機械工学専攻（〒755-8611 山口県宇部市常盤台2-16-1）
Department of mechanical engineering, Graduate school of science and engineering, Yamaguchi University
(2-16-1 Tokiwadai, Ube, Yamaguchi, 755-8611 Japan)

ン量はどの試料でもあまり変わらないものの、セルロースとヘミセルロースの含有量は種類によって大きく異なる¹⁹⁾⁻²¹⁾ことがわかった。

2.2 竹粉末試料

Fig.1 に本研究に用いた竹粉試料の写真を、Table 2 に平均粒子径（篩径）および空隙率を示す。実験では2種類の粒子径により充填層を形成することで行った。竹粉の分級には、電動ふるい（日陶科学株式会社製 ANF-30）を用いた。恒温乾燥機（ISUZU 製 BNS-112S）を用いて、383 K で 120 min の乾燥を行った。

2.3 化学反応熱

竹粉末の熱分解中における化学反応熱について、熱流束型示差走査熱量計（mac science 製 DSC3100s）を用いて測定した。昇温速度は 10 K/min とした。測定結果を Fig.2 に示した。横軸は、測定時間および測定中の温度を示し、縦軸は竹粉と標準試料（アルミナ）との示差熱流束を示す。

これより、約 480 K で示差熱流束はわずかに減少し、極小値をとる。時間とともに増加しはじめ、約 520 K で極大値をとる。その後、示差熱流束は再び減少し、約 530 K で極小値を取る。さらに温度が高くなると、示差熱流束は急激に増加した後、530 K 以降は、緩やかに増加し一定となる。慣例に従い、図積分により化学反応熱を求めた結果を Table 3 に示す。これより、竹粉末の熱分解中に、わずかな吸熱反応→発熱反応→わずかな吸熱反応が進行していることが明らかとなった。

3. トレファクション実験

竹粉充填層のトレファクション時に生じる熱伝導と化学反応との関係を調べるために、温度計測実験およびガス発生流量測定実験を行った。Fig.3 に反応器内部の様子 (a) および熱電対測定点 (b) を示す。反応器底部には、アルミナボール（直径 約 3 mm）を敷き詰め、そのうえにステンレス製メッシュを置き、竹粉を充填した。充填層の高さは約

Table 1 Mass percentage of major components for various bamboos.

Kind of bamboo	Cellulose	Hemicellulose	Lignin	Others	Ref.
Pieces (竹の破片)	39.40	26.50	23.20	10.9	19
Fiber bundles (竹の繊維束)	42.30	34.60	19.40	3.7	19
Bambusa vulgaris (ダイサンチク)	47.51	24.44	21.26	6.79	20
Fibres (竹繊維)	57.00	16.00	22.00	5	21

Fig.1 Photographs of bamboo powder.

Table 2 Experimental conditions for bamboo torrefaction.

Sample	(a)	(b)
Initial mass W_0 [g]	130	50
Bulk density ρ_0 [g/cm ³]	0.22	0.087
Initial porosity ε_0 [-]	0.85	0.94
Setting temperature T_s [K]	573	573
Experimental time t [min]	180	180

Fig.2 Time history of differential scanning calorimetry during pyrolysis of bamboo powder.

Table 3 Dependence of heat of reaction on temperature during bamboo pyrolysis.

Temperature, T [K]	Heat of reaction, $(-\Delta H)$ [kJ/kg]
$465 \text{ K} < T < 484 \text{ K}$	5.22
$484 \text{ K} < T < 524 \text{ K}$	-77.7
$524 \text{ K} < T < 530 \text{ K}$	2.86

Fig.3 Schematic view of reactor for torrefaction of bamboo packed bed.

65 mm になるように調節した。反応器外壁の中心位置（ $z = 115$ mm の位置）に PID 制御用の熱電対を設置した。昇温速度は 400 K/h で一定とし、PID 制御用の熱電対の温度が設定温度になるように昇温させた。実験前に、試験炉内の空気を排出させるために反応器出口の酸素濃度が 1 % 以下になるまで一定流量の N_2 ガスで炉内を置換した。置換後、 N_2 ガスの供給を停止し、ヒータの電源をいれ、トレファクションを開始した。実験は、各操作条件につき 2 回ずつ行った。1 回目は、竹粉充填層内の温度分布計測および発生ガス流量の測定をおこなった。Fig.3b に示すように、竹粉充填層の半径方向 28 mm、38 mm、48 mm および高さ位置、10 mm、30 mm、50 mm の位置に計 9 本の直径 1 mm の熱電対を挿入して竹粉充填層内の気相温度を計測し、さらに 3 本の直径 3.2 mm の熱電対で反応器外壁温度を測定した。ガス流量は、デジタルビデオカメラを用いて、ガスメータとタイマーとを同時に録画し、その後、発生ガス流量、 Q [L/min] を求めた。また、2 回目には、20 分おきに発生ガスのサンプリングを行い、ガスクロマトグラフを用いて生成ガスのモル分率、 x_i [-] を計測した。ここで、 i はガス成分 H_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 、 N_2 を表す。さらに、 Q 、 x_i を用いて、理想気体の法則から、発生ガス質量流量、 G [g/min] を求めた。

4. 竹粉充填層の熱分解中の物質収支式および熱収支式

Fig.4 は、バイオマスの主成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンの熱分解が同時に進行するとした Miller ら²²⁾ の提案による反応モデルである。このモデル²²⁾ の特徴として、バイオマス主成分の組成比が変化した場合でも対応できる点があげられる。さらに、生成したタールの 2 次分解についてもいくつかのモデル²³⁾⁻²⁵⁾ が存在する。著者らは木質バイオマスの熱分解にタールの 2 次分解が及ぼす影響について、数値解析を用いて検討している¹¹⁾。この時の物質収支式および反応速度式については、文献 10) を参照されたい。

Fig.4 Chemical reactions during pyrolysis with the effect of tar decomposition. $\beta_H = 0.6$, $\beta_C = 0.35$ and $\beta_L = 0.75$.

一方、熱分解中における熱収支式については、Di Blasi ら²⁶⁾、Koufopoulos ら²⁷⁾、Won ら²⁸⁾、田之上ら^{10),11)} がモデルを提案し、詳細に検討を行っている。著者ら^{10),11)} は、気相とバイオマス粒子相の 2 相におけるオイラーモデルを提案しており、木質バイオマスの熱分解について検討を行っている。この時の熱収支式は次のようにあらわされる。

(気相)

$$\frac{\partial \varepsilon \rho_G C_G T_G}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\varepsilon \lambda_G r \frac{\partial T_G}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\varepsilon \lambda_G \frac{\partial T_G}{\partial z} \right) + h_{GB} A_{GB} (T_B - T_G) \quad (1)$$

(バイオマス粒子)

$$\frac{\partial \{(1-\varepsilon) \rho_B C_B T_B\}}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left((1-\varepsilon) \lambda_B r \frac{\partial T_B}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left((1-\varepsilon) \lambda_B \frac{\partial T_B}{\partial z} \right) - h_{GB} A_{GB} (T_B - T_G) + Q_{r,j} \quad (2)$$

ここで、式 (1)、(2) の右辺第 3 項はガスとバイオマス粒子との熱交換項を表す。また、式 (2) の右辺第 4 項は化学反応熱項を表す。

以上の物質収支式、熱収支式および境界条件について、コントロールボリューム法に従って離散化を行い、それぞれ、4 次のルンゲクッタ法、オイラー陽解法によって数値解を求めた。

数値計算アルゴリズムを Fig.5 に示した。前報^{10),11)} と同様に、本数値解析でも、化学反応進行による空隙率の変化

Fig.5 Algorithm of numerical simulation for the thermal conduction with change of the porosity in the packed bed during pyrolysis of bamboo powders.

を考慮した。

なお、熱物性値の温度依存性については、文献 9) を参照されたい。

5. 竹粉末のトレファクション中における熱・物質移動

Fig.6 に粒子径を変化させた場合における、バイオマス充填層の局所気相温度および発生したガスの質量流量の経時変化を示す。プロット点は実験結果である。線は数値計算結果である。竹粉末の粒子径は、Small: $D_p < 0.5$ mm、Large: $0.84 \text{ mm} < D_p < 1.68$ mm である。**Fig.6a** より、Small 粒子における充填層内の局所気相温度の実験結果をみると、 $t < 60$ min までは、単調に温度上昇し、一旦、オーバーシュートしてから一定値に漸近することがわかる。このオーバーシュートは、粒子径を変化させても同様に起こり、 $500 \text{ K} < T_g < 600 \text{ K}$ の温度範囲で生じることがわかる。数値解析結果と比較すると、いずれの粒子径においても、 $T_g < 500 \text{ K}$ および定常状態における温度については、おおむね実験結果を再現できるものの、オーバーシュートする箇所については、再現できなかった。**Fig.6b** は、発生したガス

a) Temperature at $r = 38$ mm and $z = 50$ mm

b) Generated gas flow rate

Fig.6 Time course of heat transfer and chemical reaction during torrefaction of bamboo powder.

質量流量の経時変化を示した。Large 粒子における発生ガスの質量流量の実験結果をみると、 $t = 30$ min でガスが発生し始め、 $t = 50$ min で最大となる。反応器内には、中心と上下端とで温度分布があり、その結果、反応器壁中心に近

い竹粉充填層の表層付近より高温となる。よって、充填層の表層付近から順次熱分解していくことが考えられる。 $t > 50$ min では、時間の経過とともに減少していくことがわかる。Small 粒子では、発生ガスの質量流量は、 $t = 50$ min で最大となり、 $50 \text{ min} < t < 90 \text{ min}$ までは、 0.2 g/min 程度を維持していることが分かる。これは、Fig.6a に示した温度分布からわかるように、温度のオーバーシュートによってトレファクションが持続されるためである。数値解析結果と比較すると、いずれの粒子径においても概ね実験結果を再現できるものの、ガス発生の上昇がやや遅く、また、ガス発生量の減少の様子を再現できていないことが分かる。いずれにしても、トレファクションが開始されるときに反応速度が再現されていない可能性がある。

今後は、熱天秤によってトレファクション中の質量変化を測定し、Miller らの反応モデル²²⁾によってどれくらい再現可能かを検討し、熱物質移動モデルの改良を行う予定である。

6. トレファクションのマテリアル利用（バンブーセラミックスの製造）

合田らは、乾留竹粉とフェノール樹脂を混練・焼成させ、従来のウッドセラミックスではみられない、炭化ケイ素を含んだセラミックス（バンブーセラミックス）の開発を行っている^{16),17)}。Fig.7 は、3 種類の製造条件に対する X 線回折パターンを示している^{16),17)}。SiC 単結晶の場合、回折角度がおおよそ 36° 、 62° 、および 72° で鋭いピークを持つことが報告されている²⁹⁾。Fig.7 の③はその角度と一致しており、乾留竹粉とフェノール樹脂を混練して 1500°C で焼成を行うと、結晶性の良い SiC が材料内で生成されることが明らかとなった。

結晶性 SiC は耐熱・耐食性、耐摩耗性等に秀でているため、今後は、様々な用途展開のために、竹粉からのバンブーセラミックスの製造方法を確立し、その機械特性の向上について検討していく予定である。

7. おわりに

未利用天然資源である竹のエネルギー利用法の一つとして、トレファクションを取り上げ、リアクターの設計指針に欠かせない熱化学反応解析による検討および課題について述べた。竹粉充填層のトレファクション過程における化学反応、熱伝導について、それらの相互作用を考慮した数値シミュレーションにより、概ね実験結果を予想できる可能性が示された。従来の反応実験では、そのほとんどが竹粒子を数 10 ミクロン程度まで粉碎したのち熱天秤を用いて解析を行っており、実機に適用するためには、“竹粒子そのものの温度”を知ることで、これまでに提案されている反応モデルの適用性を検討することが重要である。今回紹介した解析例は、直径 1 mm 程度、100 g 程度の竹粉充填層

Fig.7 Xray diffraction patterns of the bamboo ceramics for various operational conditions^{16),17)}.

のトレファクションについて行ったものであり、実用化に向けて、特に竹粒子の大きさがトレファクション中の熱化学反応に及ぼす影響についてはまだまだ課題が残されている。今後、適用事例を増やして信頼性を向上させることや、熱流体モデルとの練成を実現することで、リアクターの設計および運転支援ツールへの発展が期待される。

また、竹のマテリアル利用については、従来から行われているものの、機械材料などへの転用はまだまだ研究開発段階にある。本稿で紹介したバンブーセラミックスは、適切な乾留条件および混練条件により、耐熱・耐食性、耐摩耗性などを有する SiC の生成が認められており、新しい高硬度材料開発への展開が期待される。

謝 辞

本稿で示した内容は、おもに山口大学（株）中外炉工業間で行った共同研究であり、ご支援頂いた笹内謙一氏、谷口美希氏ならびに機械エネルギー制御工学研究室の学生諸氏に感謝申し上げます。また、その一部は、「中外炉工業受託研究費」ならびに文部科学省「科学研究費 基盤 (C) No1956174」の支援を受けた。ここに記して謝意を表す。

引用文献

- 1) 吉葉正行ほか：“バイオマス・廃棄物発電によるエネルギー利用の最前線と課題 - 地産地消と地域活性 -”，S&T 出版 (2013)
- 2) G. Sridhar, D-N. Subbukrishna, H-V. Sridhar, S. Dasappa, P-J. Paul and H-S. Mukunda : “Torrefaction of bamboo”, Proc. 15th European Biomass Conference & Exhibition, (2007, Germany) 532-535.
- 3) W. Yan, T-C. Acharjee, C-J. Coronella and V-R. Vasquez: “Thermal Pretreatment of Lignocellulosic Biomass”, Env. Prog. Sus. Energ., **28-3** (2009) 436-440.
- 4) P. Rousseta, C. Aguiarb, N. Labbé ans J-M. Commandréa: Enhancing the combustible properties of bamboo by torrefaction, Bior. Technol., **102-17** (2011) 8225-8231.
- 5) C-T. Wu and F-C. Lin: “The Properties of Torrefied Biomass from

- Six Major Bamboos in Taiwan”, Proc. of the 55th International Convention of Society of Wood Science and Technology, PS-73 (2012, Beijing) 1-8.
- 6) M- F. Li, Y. Shen, J-K. Sun, J. Bian, C-Z. Chen and R-C. Sun: “Wet Torrefaction of Bamboo in Hydrochloric Acid Solution by Microwave Heating”, ACS Sustainable Chem. Eng., **3** (2015) 2022-2029.
 - 7) Wei-H. Chen, S-H. Liu, T-T. Juang, C-M. Tsai and Y-Q. Zhuang: “Characterization of solid and liquid products from bamboo torrefaction”, Appl. Energ., **160** (2015) 829–835.
 - 8) K.Tanoue, T. Hinauchi, THAUNG Oo, T. Nishimura, M. Taniguchi and K. Sasauchi: “Modeling of heterogeneous chemical reactions caused in pyrolysis of biomass particles”, Adv. Powder Technol., **18-6** (2007) 825-840.
 - 9) K. Tanoue, K. Yamasaki, T. Nishimura, M. Taniguchi and K. Sasauchi: “A relationship between the formation rate of solid component and volume reduction of Packed Bed of Woody Biomass Particles during Pyrolysis”, J. Jpn. Inst. Energy, **90-11** (2011) 1031-1037.
 - 10) K. Tanoue, T. Suetomi, T. Nishimura, M. Taniguchi and K. Sasauchi: “Thermal conduction and gas generation undergoing pyrolysis in the packed bed of woody biomass”, J. Jpn. Inst. Energy, **90-11** (2011) 1031-1037.
 - 11) K. Tanoue, Y. Uemura, N. Osman and T. Nishimura: “Numerical simulation of heat transfer and heterogeneous chemical reactions in a biomass particle during pyrolysis”, submitted to Int. J. Bio. and Ren., **1-2** (2012) 39-47.
 - 12) J. Noda, T. Sugita and K. Goda: “Multiple fiber breakage behavior on single yarn fragmentation test of natural fiber composites”, Proc. of 20th International Conference on Composite Materials, USB (2015, Copenhagen)
 - 13) 山崎恵理、桜田翔平、中村理恵、合田公一: “天然繊維燃糸内のマイグレーション構造の同定と引張強度へ及ぼす影響”、材料、**64-3** (2015) 215-222.
 - 14) 合田公一、新田悠二: “マルチセル構造を有する天然繊維の引張負荷による回転現象～ケナフ繊維による確認実験と理論考察～”、繊維学会誌、**70-10** (2014) 240-247.
 - 15) J. Noda, Y. Terasaki, Y. Nitta and K. Goda: “Tensile properties of natural fibers with variation in cross-sectional area”, Advanced Composite Materials, <http://dx.doi.org/10.1080/09243046.2014.985421>, (2014)
 - 16) S. Inanaga, H. B. Rimfiel, K. Goda and T. Okabe: “Carbonization of a Bamboo Flour/Phenol Resin Composite and Its Mechanical Properties”, Proc. of 11th International Conference on Ecomaterials (ICEM-11) USB 配布、W-04 (2013, Hanoi)
 - 17) S. Inanaga, H. Rimfiel, K. Goda, J. Noda and T. Okabe: “Sintering and mechanical properties of a bamboo fiber/phenol resin composite”, 第22回日本MRS学術シンポジウム講演要旨集 (A-P05-M), (2012)19
 - 18) T. Irii, K. Tanoue, T. Nishimura, M. Taniguchi and K. Sasauchi, “Study on the heat transfer characteristic and gas generation in torrefaction of bamboo powder”, Proc. of 3rd Joint Conference on “Renewable Energy and Nanotechnology” (2014, Kanchanaburi).
 - 19) J. Fu, X. Zhang, C. Yu, G. Guebitz and M. Cavaco-Paulo, “Bioprocessing of bamboo materials”, Fibers & Textiles in Eastern Europe, **20** 1-90 (2012) 13-19.
 - 20) L.O. Ekebafé, M.O. Ekebafé, F.A.O. Akpa, G. Erhuanga and B.W. Etiobhio: “Graft copolymerization of acrylonitrile onto delignified native bamboo (bambusa vulgaris) cellulosic and its utilization potential for heavy metal uptake from aqueous medium”, Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly **17-2** (2011) 133-140.
 - 21) B. Lipp-Symonowicz, S. Sztajnowski and D. Wojciechowska: “New Commercial Fibres Called ‘Bamboo Fibres’ -Their Structure and Proper”, Fibers & Textiles in Eastern Europe, **19** 1-84 (2011) 18-23.
 - 22) R. S. Miller and J. A. Bellan: “Generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics”, Combust. Sci. Technol., **126** (1997) 97-137.
 - 23) M. J. Antal: “Effects of reactor severity on the gas-phase pyrolysis of cellulose- and kraft lignin-derived volatile matter”, Ind Eng Prod Res Dev, **22** (1983) 366-375.
 - 24) M. J. Antal: “A review of the vapor phase pyrolysis of biomass derived volatile matter”, Fundamentals of biomass thermochemical conversion, Elsevier, (1985) 511-537.
 - 25) C. Di Blasi: “Heat, momentum and mass transport through a shrinking biomass particle exposed to thermal radiation”, Chem. Eng. Sci., **51-7** (1996) 1121-1132.
 - 26) C. Di Blasi: “Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis”, Prog. Energy Comb. Sci., **34** (2008) 47-90.
 - 27) C. P. Koufopoulos, A. N. G. Maschio and A. Lucchesi: “Modelling of the pyrolysis of biomass particles. studies on kinetics, thermal and heat transfer effects”, Can. J. Chem. Eng., **69** (1991) 907-915.
 - 28) C. P. Won, A. Arvind and R. B. Howard: “Experimental and theoretical investigation of heat and mass transfer processes during wood pyrolysis”, Combust. Flame, **157** (2010) 481-494.
 - 29) 永瀬隆行、永本郁子、塩野剛司、西田俊彦、 “竹炭を出発材料とした SiC セラミックスの作製”、材料、**54-6** (2005) 580-584.