

水熱反応によるバイオマス燃料化技術

日揮株式会社 技術・ビジネス開発本部 須山 千秋

木質系バイオマスを、300℃程度の温度条件下にて加圧水で処理することにより炭化物を得ることが出来る。この炭化物を粉碎して添加剤を加えてスラリー化したものは液体状態となるため、重油のように貯蔵や輸送が容易な流体燃料としてボイラー等の燃料となる。林地残材、間伐材等の未利用の木質材料や製材工場から排出される鋸屑等の廃材を原料として利用すれば、再生可能かつ、カーボンニュートラルな21世紀型燃料となる。加圧热水処理する際に副成する改質濾液は組成的に木酢液に類似し、農業用途等への利用も期待できるため、BSF プラントはゼロエミッション型プラントである。

1. はじめに

バイオマスエネルギーは、かつて長い間、人類が利用できる唯一のエネルギー源であった。産業革命以降、石炭にとって代わられ、20世紀になってからは石油が主要エネルギーの座を占めるに至り、世界の1次エネルギーの中でのバイオマスエネルギーの占める割合は14%迄に低下した（先進国で3%、途上国で35%）。しかし、地球環境問題が世界的にクローズアップされる中、わが国でもバイオマスエネルギーは、昨年1月の新エネ法政令改正で「新エネルギー」として位置付けられ、それを受けて昨年6月に「電気事業者による新エネルギー等の利用に関する特別措置法」が公布、本年4月から施行され、バイオマスの新エネルギーとしての利用促進が義務付けられた。

このように、バイオマスが再び脚光を浴びるようになって来た背景としては、近年問題となってきた化石燃料の多量消費に基づく地球温暖化及び大気汚染の問題や資源量の問題等があるが、それらを整理すると新エネルギーとしてのバイオマス資源に関して次のようにまとめられる。

①太陽光のもと、炭酸ガスと水から植物により生産される（再生可能である）。

②バイオマス生産時に炭酸ガスを吸収するので、その燃焼時に炭酸ガスを発生しても、大気中への炭酸ガス蓄積は無い（カーボンニュートラルである）。

③賦存量が膨大である（世界の消費エネルギーの7～8倍相当）。（小木、2001）

④硫黄分および灰分の含有量が少ないクリーンな燃料である。

⑤液体やガス燃料として貯蔵や輸送できる石油代替可能なエネルギーである。

しかし、バイオマス資源のエネルギー利用に際しては克服すべき課題があり、それらは以下のように集約できる。

①木屑、間伐材、パルプ廃液、農産廃棄物、食品加工廃棄物、糞尿、生ごみ等バイオマスの形態は多様であり、それらの利用技術は多岐にわたる（そのままでは、水分が多くて良質なエネルギーとはならない）。

②その供給源が広範に分散するために、収集及び輸送にコストがかかる。

これらの課題を克服するために多くの技術的な提案がなされており、本特集に見られ

る炭化する方法の他、液化する方法やガス化する方法などがある。本稿では、当社が開発した木質系バイオマスを原料とするスラリー化燃料（Biomass Slurry Fuel : BSF）化技術について述べたい。

2. 加圧热水処理による木材の炭化

1) 加圧热水処理技術 (HWD 処理技術)

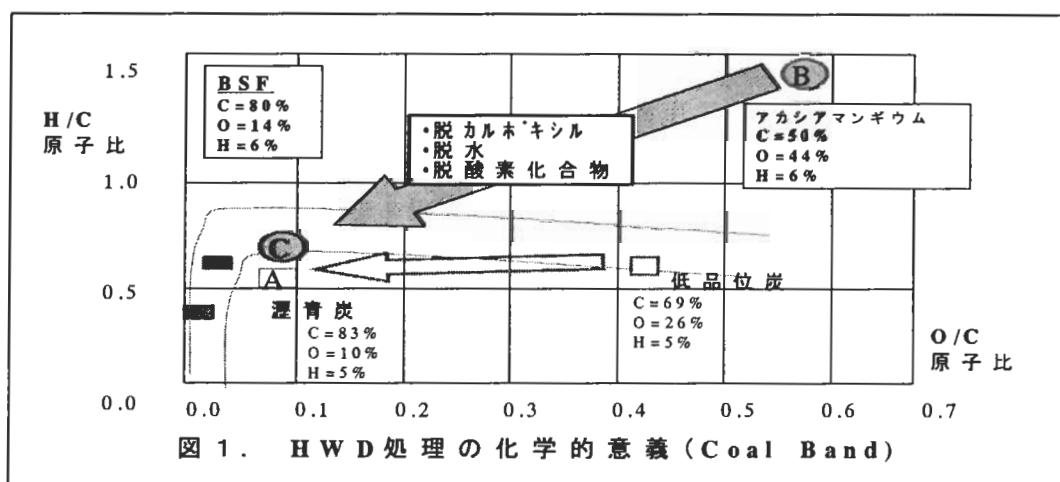
日揮では、従来より石炭資源の有効利用を図るために、石炭を水スラリー化して、流体燃料 (Coal Water Mixture : CWM) 化し、貯蔵、輸送及び燃焼等の操作時の利便性向上に努めてきた。この場合の原料となる石炭は瀝青炭などの炭化度の進んだ石炭を使用対象にしてきたが、その後、世界的に見て賦存量の多い低品位炭等をもその対象範囲に加えた。低品位炭は瀝青炭に較べて「若い炭」であり、遊離水分を多く含み、カルボキシル基や水酸基等の化学結合を多く持ち、そのままの状態では、CWM 化が不可能であったため、低品位炭を加圧热水処理 (HWD : Hot Water Drying) する技術の開発を行い、低品位炭の CWM 化に成功した（徳田 2001 年）。HWD 技術は、原料を 300°C 程度の加圧热水で数十分間処理する技術であり、低品位炭の脱水、脱炭酸及び脱酸素化合物化等の分解反応を促進せるものであり、原料としての木質材料の炭化が進展する。

水は大気圧下では、100°C で沸騰するため、100°C 以上の温度領域で、液状を保つためには加圧する必要がある（375°C で臨界温度に達して、これ以上の温度域では水は蒸気と液との区別がつかないいわゆる超臨界状態となる）。超臨界状態に至る前の領域の加圧热水は亜臨界状態にあり、250°C の温度領域で水のイオン積は常温の水に較べると数十倍になり、水素イオン濃度が高まる（新井 1997）。そのため酸性度が増して、酸の接触作用による加水分解性（城代 1993）が増大するものと考えている。

2) 石炭化現象の化学的解釈

石炭は、石炭紀を中心に地球上に繁茂した植物が倒壊、堆積して 2～3 億年という長い年月をかけて石炭化したものである。植物をその成分からみると、例えば、木材は多糖類であるセルロース、ヘミセルロース及びフェノール性のリグニンを主成分としている。更に、それを構成元素からみると主に炭素 (C)、酸素 (O)、水素 (H) 及び窒素 (N) から成っているが、前植物の石炭化の過程を表す方法として、これらの元素比を図解的に示す方法（コールバンド）がある（図 1）。

図 1 の横軸は対象物を構成する炭素原子に対する酸素原子比であり、縦軸は同じく炭素原子に対する水素原子の比を示す。



例えば、瀝青炭は図1のA点にあり、伐採したアカシママンギウムはB点にある。数億年前の植物を構成していた元素も現代のアカシアマンギウムを構成する元素も大差ないものとして考えると、地球上で数億年かかって進行した植物の石炭化の過程は、化学的に見ると、図1のB点からA点への推移というように解釈できる。

アカシアマンギウムを300°C、30分間HWD処理して得られた炭化物についても、同様に原子比で示したもののが、図1中のC点である。HWD処理により、原料木(B点)がC点へと変化したことになり、化学的に見れば、300°Cの加圧熱水環境の下では、数十分という短い時間で石炭化が進んだものと解釈することができ、興味深い。

3) HWD処理過程の観察

炭焼窯や炭化炉などで、原料の木材から炭を製造する際の炭化の過程は、それらが従来から行われてきたこともあり、馴染み深いが、水熱炭化の過程についてはよく知られていない部分が多い。日揮では、この過程の理解を深めるために、耐圧セルによる炭化過程の観察を行った。以下、その結果を示す。図2は300°Cでの加圧熱水条件下で内部を観察できる耐圧セルである。

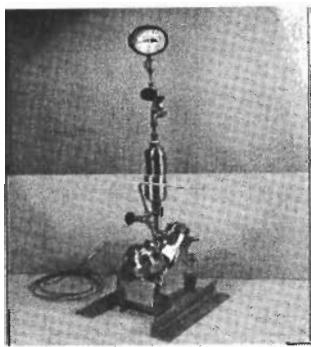


図2 HWD処理過程観察用の耐圧セル

耐圧セルは外部から電熱ヒーターにより加熱できるシステムを付帯し、内部の試料支持台上に置いた木材粒子を観察用窓の反対側に設けた光源用窓を通して入射させた光を照射して、観察する構造となっている。この装置により、加圧下、300°Cの熱水中の木質材料のHWD過程が観察できる。

杉材の破碎片(数mm角)を原料としてHWD処理過程をビデオカメラで撮影した結果を図3に示した。杉材の破碎粒子を試料台上にセット(図3のA)、電気ヒーターで加熱し、100°C(図3のB)、240°C(図3のC)及び300°C(図3のD)の各状況を示した。なお、セル内を蒸留水で満たし、液相を維持すべく窒素ガスにて加圧してある。

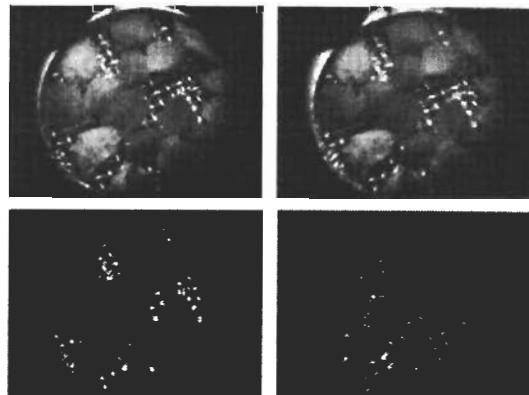


図3 HWD法による杉材粒子の炭化過程の観察

A : 加熱前 (常温)	B : 150°C
C : 240°C	D : 300°C

常温でセットされた杉粒子(図3のA)は、加圧熱水中、150°C付近で赤褐色を帯びるようになり(図3のB)、更に240°C程度に加熱すると暗褐色化し、粒径が小さくなる傾向が顕著となる(図3のC)。200°C以上になると、入射光の散乱が激しくなり透過光が少くなり、粒子像を鮮明に捉えにくくなるが、更に300°Cに加熱すると全体が黒褐色化し、粒径は更に小さくなる傾向が見られる(図3のD)。図3の試料保持台は1mm間隔の金網で作られているた

め、写真から縮小度合いが評価できる(図3のAの左下の粒子は長径4mm、短径が3mm程度であるが、300°Cでは長径が3mm、短径が2mm程度に縮小している(図3のD)。

木材成分の熱的な挙動として、ヘミセルロースは180°C付近から、セルロース280°C付近から、そしてリグニンは280°C前後から熱分解を始めることが知られている(地球環境産業技術研究機構 2001年)。

HWD法では150°C程度の領域で杉粒子の表面が変色をはじめ(図3のB)、240°Cでは、杉粒子は明らかに収縮をしている(図3のC)。

HWD法では、加圧熱水の作用により、かなり低い温度域から木材成分の分解が始まるこことを示唆するものである。亜臨界領域の熱水は、電離度が大きく、酸性が増しているために、これらの分解作用に酸が接触的に働く加水分解作用も加わっているものと推定している。

4) HWD法による炭化物の特徴

杉原料を使用し、HWD法により製造した炭化物の顕微鏡写真を図4に示す。この炭化物の表面は光沢を有し、同じ杉材を500°Cにて水蒸気処理して得られた炭化物と比較すると、その差は明らかであり、HWD法による炭化物の表面は、油状物質でコーティングしたような外観を

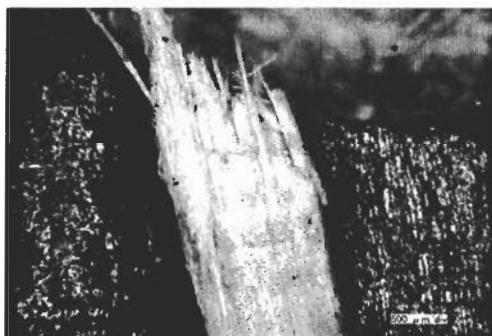


図4 HWD法による炭化物の顕微鏡写真

左：杉材 HWD処理 (300°C, 30Min)

中：原料杉材

右：杉材の水蒸気処理 (500°C)

表1 HWD炭化物とBSFの性状

		木質ハイオマス		
		原木材	HWD炭化物	BSF
元素分析(無水無灰)				
炭素	%	50.7	76.5	76.5
水素	%	5.5	4.9	4.9
空素	%	0.3	0.4	0.4
酸素	%	43.5	18.1	18.1
硫黄分	%	0.01	0.01	0.01
灰分(気乾)	%	0.37	0.4	0.4
揮発分(気乾)	%	84.5	41	41
固定炭素(気乾)	%	15.1	52.2	52.2
全水分(到着時)	%	48	30	30
発熱量(HHV絶乾)	kcal/kg	4,800	7,200	7,200
発熱量(HHV到着)	kcal/kg	2,500	5,000	5,000
燃料比		0.2	1.3	1.3
相状	-	固体(チップ)	固体(粉)	流体
かさ密度	kg/l	0.25	0.5	1.1
容積基準発熱量	kcal/l	630	2,500	5,500

示している。HWD 処理して得られた炭化物の燃料としての性状を表 1 に示した。なお、表中の BSF は HWD 法で得られた炭化物を用いて製造した水スラリーであり、液体状の燃料である (Biomass Slurry Fuel: BSF)。

BSF については後節で述べる。

5) HWD と BSF プロセス

木質原料を連続的に HWD 処理して石炭化し、更に、それをスラリー燃料 (BSF) を製造する装置のプロセスフローを示す。木質原料は連続処理しやすい形に粉碎され、供給しやすい水スラリーに調整された後、高圧ポンプにより反応工程へ送給される。

反応器内は所定の温度 (通常は 300°C)、圧力

(通常は 12Mpa) に保たれ、原料はそこに所定時間 (通常 30 分程度) 滞留し、その間に石炭化される。その後、熱回収し、HWD 処理工程から排出、後続の炭化物のスラリー燃料

(BSF) 化工程へ送られる。BSF 工程では、余分な水分をろ過して分離した後、微粉碎して粒度調整し、再度、水分を 30% 含むスラリーとして BSF 燃料が製造される。

日揮では、木質材料に関する BSF ベンチプラ

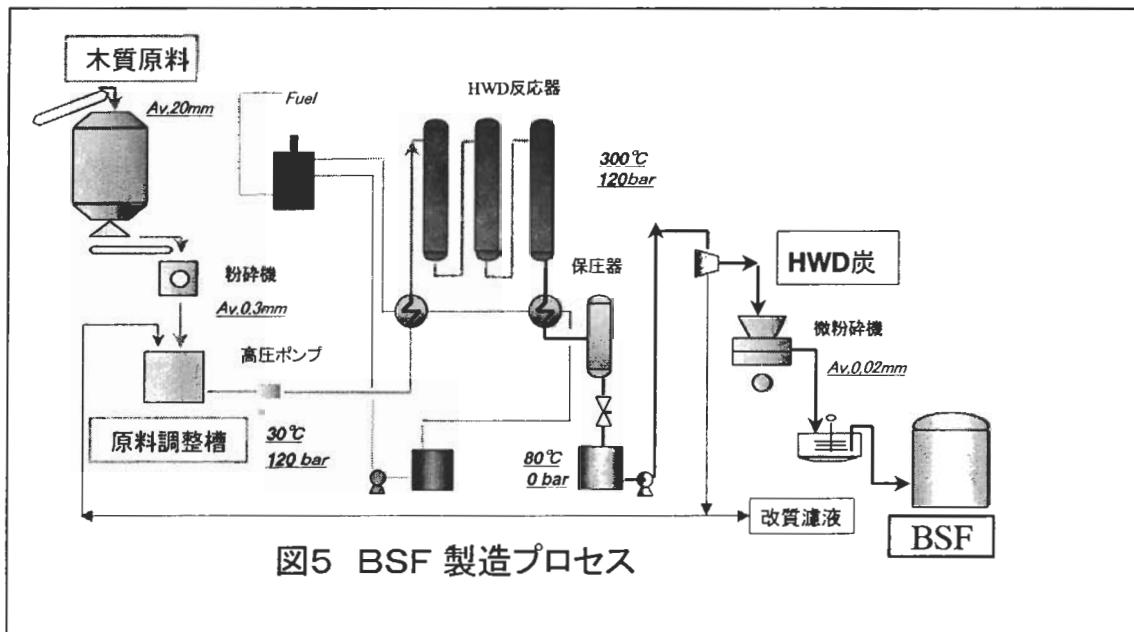
ント試験を終え、更に大型のパイロットプラント試験を NEDO の「バイオマス等未活用エネルギー実証試験事業」として実施中である。

6) BSF 燃料

表 1 に示した BSF 燃料について述べる。

発電用のボイラー燃料としての BSF の特徴をト試験を NEDO の「バイオマス等未活用エネルギー実証試験事業」として実施中である。まとめると以下のようになる。

- ① 燃焼で発生する炭酸ガスは地球温暖化ガスとしてはゼロ評価である (カーボンニュートラル)。
- ② 灰分及び硫黄分が少ないクリーンな燃料である。
- ③ エネルギー密度 (容積基準の発熱量) は、原料木材 (薪炭、おが屑、チップ等) のそれを大幅に上回り、貯蔵、輸送面で効率的である。
- ④ 流体燃料であるために、重油等と同様の取扱いが可能であり、燃焼時の負荷追従性や低負荷運転性が良い。
- ⑤ 他の再生可能エネルギーによる発電 (風力、太陽光発電) と比較して、既存の火力発電所 (石油、石炭) での軽微な改造で導入が



可能である。発電効率も 30~40%が期待できる。

7) 改質濾液の組成と利用

図 5 のプロセスにおいて、木質原料の HWD 処理後の濾過工程で炭化物から分離される改質濾液は日本木酢液協会及び日本炭窯木酢液協会の定める木酢液の規格の範囲に入るものであり、組成的には有機酸類やフェノール類及びフルフラール等を含む。HWD プロセスでは、温度条件の管理が厳密に行われるため、操作温度が 350℃程度以上となることはなく、沈降性のタール様のものは初めから含まれず、改質濾液は取扱い易い性状である。原料が定まれば、一定品質の改質濾液が得られることも工程管理された化学プロセスの特徴であり、安定した品質はその用途開発にとってプラスとなると思われる。改質濾液は、木酢液と同様に農業用途が考えられるが、その他にも、抗菌性や防虫性についての用途に向けて、現在、試験中である。

3. おわりに

バイオマスエネルギーが再生可能エネルギーとして認識され、その有効活用を図るため、種々の転換技術が検討されている中で、バイオマス・スラリー燃料 (BSF) は、バイオマスが持つ優位性 (クリーン、再生可能かつカーボンニュートラル) を生かしながら、流体燃料として貯蔵、輸送のし易さを持ち合わせる利便性の高さに加えて、更に既存施設での燃焼が可能である等の利点を併せ持つ、より現実的な技術である。地球上の植物の生育に適した地域での計画的なプランテーションと結びつけることにより、量的にも安定したクリーンエネルギーとして 21 世紀型の燃料として期待されている。また、HWD 処理時に副生する改質濾液は、木

酢液と類似の組成であり、かつ安定した品質を保持するために農業用資材として、又は天然物由来の抗菌性ないしは防虫性資材等としての利用の可能性を秘めている。

このように、BSF プラントからはクリーンなエネルギーが生産され、かつ廃棄物が排出されないために、その技術はゼロ・エミッション型のクリーン技術であるということができる。

参考文献

- 小木知子(2001)日本エネルギー学会誌 80(1)29
城代進、鮫島一彦 編 (1993) 木材科学講座
4 化学、海青社:51 p
徳田慎一、須山千秋(2001)産業と電気(12)6p
新井邦夫、阿尻雅文(1997)水熱科学ハンドブック (技報堂) 50p
地球環境産業技術研究機構(2001)、成果報告書
(新エネルギー・産業技術総合開発機構) 77p