

2014B1799

BL14B2

## バイオマスサンプルにおける元素形態の解析 Analysis on Elemental Form for Biomass Sample

日良 聡<sup>a</sup>, 上田 厚志<sup>a</sup>, 鈴木 健治<sup>a</sup>, 武田 龍二<sup>a</sup>, 沼子 千弥<sup>b</sup>  
Satoru Hira<sup>a</sup>, Atsushi Ueda<sup>a</sup>, Kenji Suzuki<sup>a</sup>, Ryuji Takeda<sup>a</sup>, Chiya Numako<sup>b</sup>

<sup>a</sup>月島機械株式会社, <sup>b</sup>千葉大学大学院理学研究科  
<sup>a</sup>Tsukishima Kikai Co., Ltd, <sup>b</sup>Chiba University

貯蔵中のバイオマス燃料の発熱・発火原因を究明するため、バイオマス燃料に含まれる鉄に対して K 吸収端 XAFS 測定を行った。その結果、XAFS 測定のための試料調製を大気中で行うと試料に含まれる鉄が酸化されてしまうため、本研究の目的のためには不活性ガス雰囲気下で試料の前処理を行う必要があることがわかった。また、バイオマス燃料製造過程における鉄の酸化状態の変化から、発熱防止に効果的な炭化処理条件を選定することのできる可能性を見いだした。

**キーワード：** バイオマス、燃料、XAFS、XANES、鉄

### 背景と研究目的：

昨今のエネルギー資源枯渇問題を背景に様々な新エネルギーの開発が行われてきているが、その中でも、バイオマスから製造される燃料は再生可能エネルギーとして需要が高まってきている。バイオマス燃料で問題となる含有水分や臭気を軽減するために、炭化処理が用いられている<sup>[1]</sup>。このバイオマス炭化物は石炭と同等の熱量を保有することから、石炭代替燃料としての利用が期待されているが、貯蔵の際に空気酸化により発熱・発火する現象がみられ、この発熱の原因の特定と抑制方法の確立が急務となっている。

石炭の場合には、メチレン基・アルキル基の酸化やカルボキシル基・水酸基等の官能基への酸素の吸着が発熱の原因とされているが、バイオマス炭化物の発熱ではこれら官能基反応の他に、共存する金属の酸化反応や水和反応も要因として考えられており、そのメカニズムはより複雑である。そこで本研究では、XAFS 法によりバイオマス炭化物に含有する鉄の非破壊状態分析を行い、酸化に伴う鉄の状態変化から発熱の原因を明らかにすることを目的とした。

### 実験方法：

#### (1) 測定試料

弊社では、バイオマス原料を加熱処理して炭化物（製造炭化物）とした後、さらに製造炭化物を炭化温度以下で 2 日程度大気雰囲気下で放置する安定化処理を施し、バイオマス燃料を製造している。現状ではこの安定化により発熱・発火が抑制されている。そこで、まずバイオマス炭化物製造工程において実際に使用・製造している a).バイオマス原料、b).バイオマス炭化物、c).安定化バイオマス炭化物の 3 種類を測定試料とした。表 1 にこれらの試料の形状と含有無機元素濃度を示す。次に、実験室系での炭化物製造装置を用いて、250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C で炭化したバイオマス炭化物（ラボ炭化物）についても測定を行った。標準試料として、Fe、FeS<sub>2</sub>、FeO、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、α-FeOOH、FeCl<sub>3</sub>を用いた。

#### (2) 試料調製

透過モードでの XAFS 測定のため、粉末試料は BN と混合し錠剤成形を行った。粒度の粗い試料の粉砕法の検討を行うために、ボールミルとメノウ乳鉢による 2 種類の粉砕を比較した。さらに、同一試料の粉砕と錠剤成形をそれぞれ大気雰囲気下とアルゴン雰囲気下で行った試料を作成し、試料調製の過程での大気による酸化の有無を検討した。これら試料調製法を表 2 に示す。

表 1. 試料の形状、および含有無機元素濃度

試料	形状	直径 (mm)	長さ (mm)	強熱減量 (dry%)	Fe (dry%)	Si (dry%)	Al (dry%)	P (dry%)	Ca (dry%)
バイオマス原料	円柱	6.0	10.0	62.3	7.2	4.4	2.4	3.1	2.1
バイオマス炭化物	円柱	5.5	8.5	52.7	9.0	5.5	3.0	3.8	2.7
安定化バイオマス炭化物	円柱	5.5	8.5	52.8	9.0	5.5	2.9	3.8	2.7

表 2. 試料調製法

	粉碎方法	粉碎雰囲気	錠剤成型雰囲気
試料調整①	ボールミル	大気	大気
試料調整②	メノウ乳鉢	大気	大気
試料調整③	メノウ乳鉢	アルゴン	大気
試料調整④	メノウ乳鉢	アルゴン	アルゴン

## (3) XAFS 測定

SPring-8 BL14B2 において、既存の XAFS システムを用い透過モードで XAFS 測定を行った。入射 X 線は Si(111)モノクロメーターで単色化し、Fe-K 吸収端 7.111 keV 付近のエネルギー領域をスキャンした。測定は透過モードで行い、入射 X 線および透過 X 線強度をイオンチェンバーで検出した。得られたスペクトルデータは、Victoreen の式 ( $DX^4+CX^3+const.$ ) でバックグラウンドを近似し差し引いた後、大きな振動構造が観察されなくなった 7.400 keV で  $\mu t = 1$  となるように規格化を行った。

## 結果および考察：

標準試料の Fe-K 吸収端 XANES スペクトルを図 1 に示す。標準試料の XANES スペクトルの形状はそれぞれ異なり、また、価数の増加と共に Fe-K 吸収端 XANES スペクトルが高エネルギー側にシフトすることがわかった。

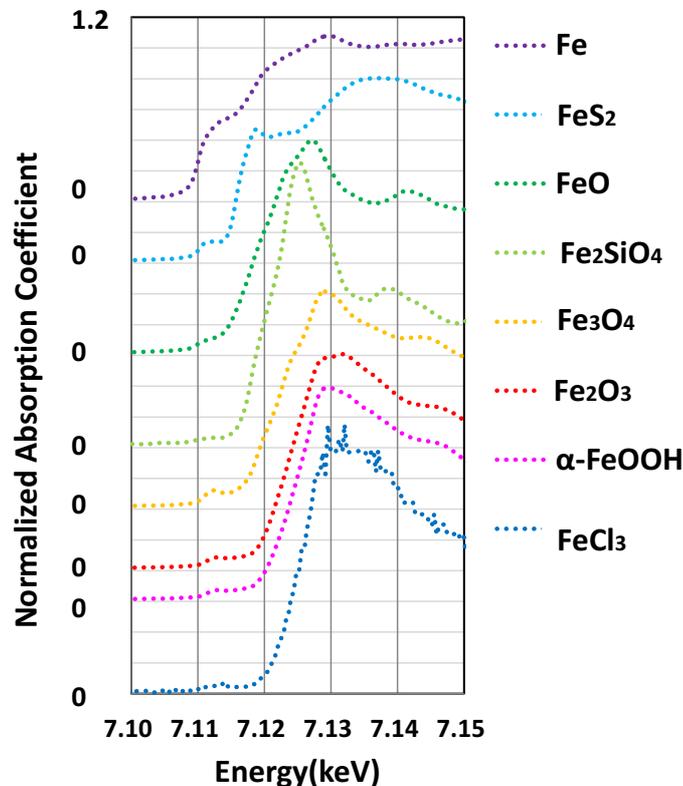


図 1. 鉄標準試料の Fe-K 吸収端 XANES スペクトル

次に、異なる試料調製 (①~④) を施したバイオマス炭化物の Fe-K 吸収端 XANES スペクトルを図2に示す。試料調整④が最も低エネルギー側に出現し  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  に近いケミカルシフトを示した。次いで③・②・①の順にスペクトルが高エネルギー側にシフトし、三価の鉄化合物である  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  に近づいていた。これらの XANES スペクトルについて、エネルギーシフトが最も顕著に現れた  $\mu = 0.75$  を指標とし、エネルギー位置を確認した。試料調整④の  $\mu = 0.75$  のエネルギー位置は 7.120 keV であるのに対し、試料調整①では 7.122 keV である様に、メノウ乳鉢を用いて粉碎した試料調整②~④よりもボールミルを用いて粉碎を行った①ではより高エネルギー側へのケミカルシフトがみられた。このことから、ボールミルの衝突エネルギーによる試料酸化の影響が最も大きいことがわかった。

なお、今回の測定におけるエネルギー分解能は約 0.0004 keV であることから、試料調整の違いによるケミカルシフトの差は有意であると考えられる。以上より、錠剤成形過程での大気による酸化の影響が明確になった。今後は、不活性ガス雰囲気下でメノウ乳鉢を用いての錠剤成形を実施することで、試料に含まれる鉄に対する本質的な状態分析を行うこととする。

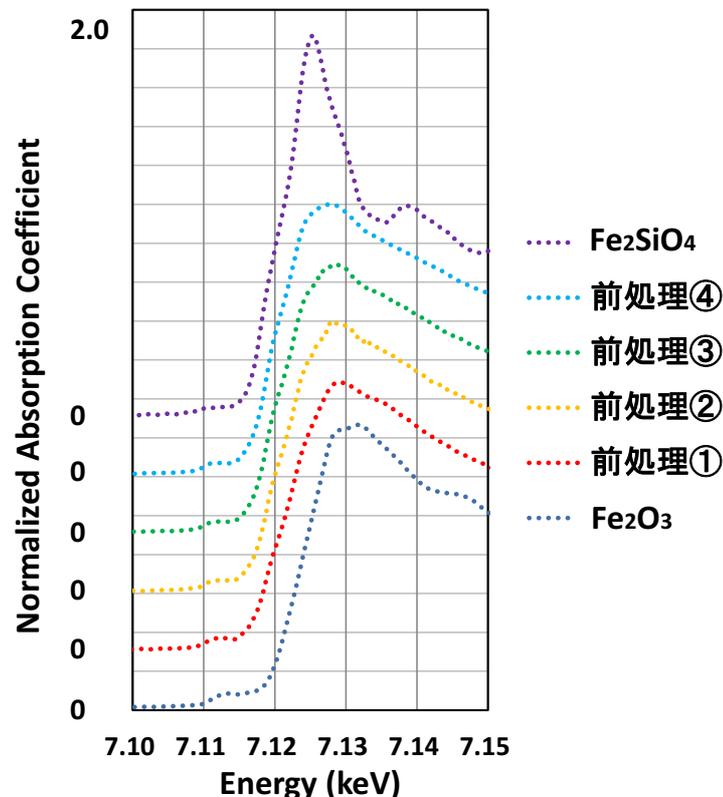


図2. バイオマス炭化物の試料調整方法別比較試料の Fe-K 吸収端 XANES スペクトル

図3にアルゴン雰囲気下で錠剤成形を行ったバイオマス原料とバイオマス炭化物、安定化バイオマス炭化物の Fe-K 吸収端 XANES スペクトルを示す。同様に  $\mu = 0.75$  におけるスペクトルのエネルギー位置を比較すると、バイオマス炭化物が 7.120 keV と最も低エネルギー側に現れ、次いでバイオマス原料が 7.121 keV、安定化バイオマス炭化物が 7.122 keV と高エネルギー側にシフトしていることがわかった。ここから、バイオマス原料中の鉄は還元雰囲気下での炭化処理により一旦還元され、これから酸化を受けうる活性な状態になるが、安定化処理により酸化に対し活性な鉄化合物の量が減少し、その結果、貯蔵中の空気酸化による発熱・発火が抑制されることが推察された。

図4に実験室系で炭化温度を変化させて製造したラボ炭化物の Fe-K 吸収端 XANES スペクトルを示す。  $\mu = 0.75$  におけるスペクトルのエネルギー位置が低エネルギー側から高エネルギー側にシフトする順に上から並べた。製造現場で作成したバイオマス試料と比較して、これらの試料はすべて低価数側のケミカルシフトを示した。また、この実験条件ではあまり大きな酸化状態の変化はみられなかったが、炭化温度が高いほど還元されるという傾向はみてとれた。

今後は再現性の確認を行うことと、ラボ炭化物の製造条件を検討しながら、最終的には実験室系で得られた知見をバイオマス燃料の製造プロセスにフィードバックするよう研究を進めてゆきたい。

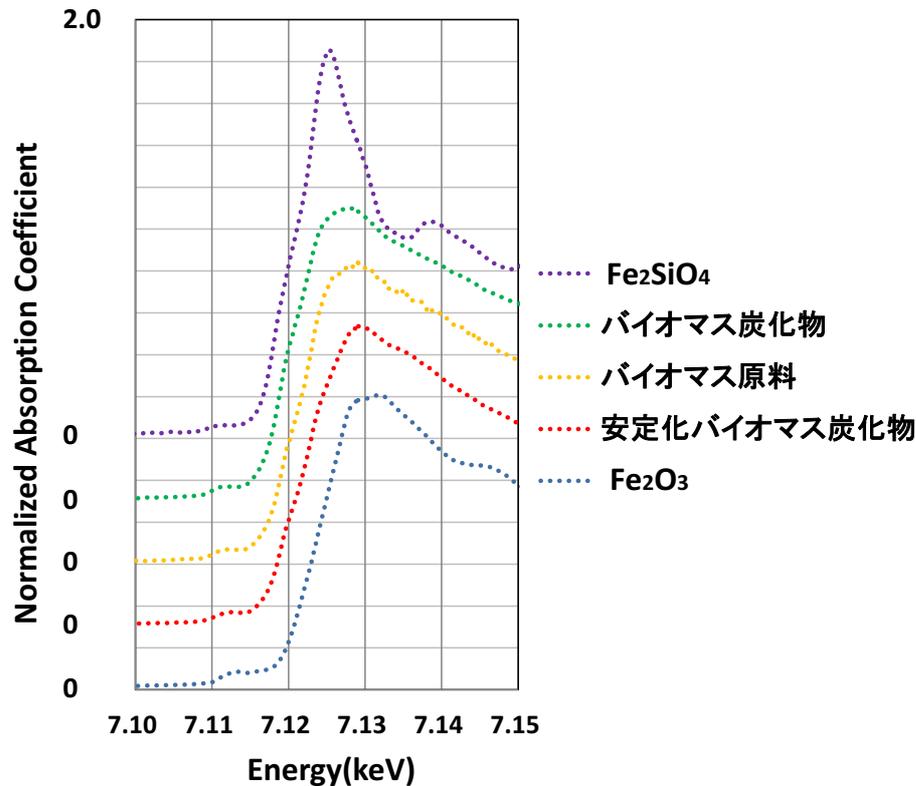


図 3. バイオマス原料、バイオマス炭化物、安定化バイオマス炭化物の Fe-K 吸収端 XANES スペクトル

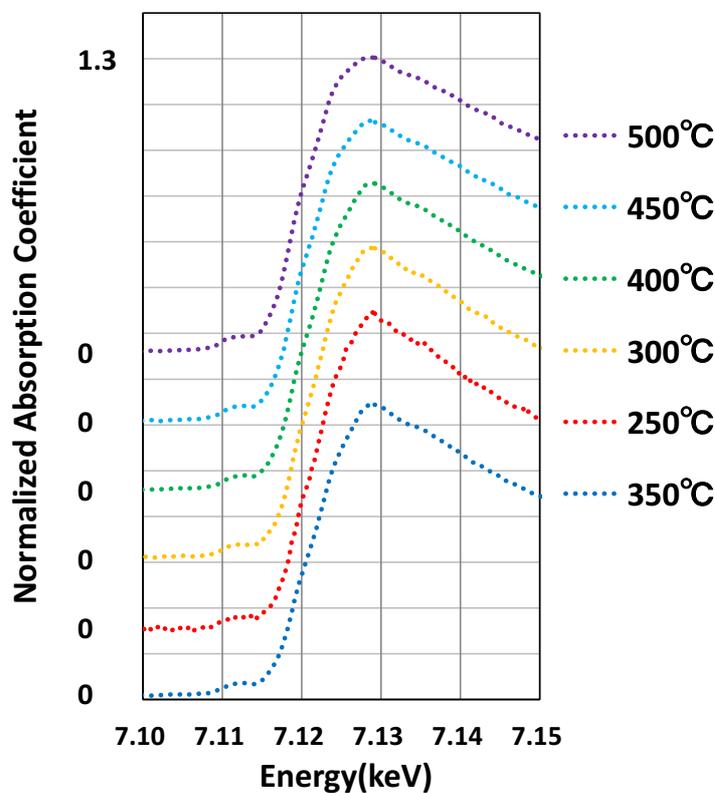


図 4. 炭化温度の異なるラボ炭化物の Fe-K 吸収端 XANES スペクトル

**今後の課題 :**

バイオマス燃料の安定化処理による発熱・発火抑制がバイオマスに含まれる鉄の酸化により可能となっていることが明らかとなったことから、今後は安全かつ短時間化・低コスト化を推進した処理工程の立案のため、鉄の化学状態をマーカーとしバイオマス炭化物が安定化するための最適条件を検討することを計画している。その中で特に、炭化温度と鉄の酸化状態の相関、同一炭化物製造施設における製造時期（ロット）による違い、また炭化物製造施設による違い等、実際のバイオマス燃料製造に重要な要素を明らかにしてゆく。

また、今回は XANES スペクトルによる結果の考察を行ったが、今後は EXAFS 解析も進め、局所構造からバイオマス燃料に含まれる鉄の化学形態の特定を行う予定である。

**参考文献 :**

[1] 安部郁夫ら, 廃棄物の炭化処理と有効利用, (2001).

©JASRI

---

(Received: May 8, 2015; Early edition: September 26, 2016;  
Accepted: December 12, 2016; Published: January 31, 2017)