

## おが屑のプラズマ処理生成ガスに対する水分の影響

北垣 貴健\*, 川田 吉弘\*.<sup>1</sup>

(2024年2月29日受付; 2024年6月15日受理)

## Effect of Moisture of Sawdust on Generated Gases with Plasma Treatment

Takeru KITAGAKI\* and Yoshihiro KAWADA\*.<sup>1</sup>

(Received February 29, 2024; Accepted June 15, 2024)

Wood is a biomass resource that has been used since ancient times. Although it has a lower energy density than fossil fuels, it has attracted attention as a renewable energy source in recent years. Biomass conversion techniques include thermochemical conversion and biochemical conversion, and wood is most commonly used for combustion. Charcoal is a useful fuel, however it takes a lot of energy and time to product. Therefore, we used non-thermal plasma as a new method for biomass conversion techniques. Non-thermal plasma can enhance chemical reactions in a limited area with small energy. In this study, we investigated the possibility of recovering fuel gases such as methane from sawdust by treating it with non-thermal plasma. The relationship between moisture of sawdust and gas production during plasma processing, and influence of moisture of sawdust on discharge were tested.

## 1. はじめに

バイオマス発電は動植物由来の有機物からエネルギーを取り出す技術で、カーボンニュートラルであり二酸化炭素の増加を伴わず、幅広い資源を燃料として利用できる。農業残さや木材くず等の廃棄物を発電に利用することで、エネルギーの確保と廃棄物処理のコスト低減を行える。これらの目的から、高効率かつ低コストでバイオマスを利用できる優れた変換技術が必要である。

バイオマスからエネルギーへの変換技術には、熱化学的変換（直接燃焼、ガス化、炭化）と、生物化学的変換（メタン発酵、エタノール発酵）が存在する<sup>1,2)</sup>。熱化学的によるエネルギー変換法は、大半が燃焼による発電、または燃焼熱の利用のほか、ガス化により燃料として取り出す方法もある<sup>3)</sup>。これには二酸化炭素の排出や試料含水率の高さによる燃焼温度の低下、不完全燃焼によるダイオキシン発生を抑制するため、ガス化の変換技術が望まれる。

木質バイオマスのガス化技術については、古来より用いられている木の炭化の過程で発生する木ガスを利用する方法がある。これは、低酸素下で木材を400~600℃に加熱して炭素の純度を高めることで良質な木炭を得る技術であ

る<sup>4)</sup>。木炭や木ガスのほか、生成過程で生じる木酢液も回収も可能である。ただし、炭化の過程で高温加熱を3~5日の長期間行う必要があり、炭化への投入エネルギーは小さくない。

本研究では、局所的に化学反応を活性化できる放電プラズマに着目し、バイオマスから可燃ガス等の燃料を得る新しいエネルギー変換技術の可能性について検討した。コロナ放電や誘電体バリア放電（DBD）により生じる低温プラズマは、小さな投入エネルギーで物質を活性化し、反応を促進させることができる。低温プラズマを有機物に対して用いるとH<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>を生じるため、木質バイオマスに関しても可燃ガスの発生が期待できる。低温プラズマの処理例は、木質バイオマスの生物化学的変換の前処理<sup>5)</sup>や、ろ紙の加工工程で溶解ポリオレフィンを塗布する前処理<sup>6)</sup>がある。本研究では木質材料を低温プラズマで処理し、可燃ガスが得られるか検討した。

おが屑は廃棄物の1つであり、表面積が大きく活性種ガスと高い反応性を示すと考えられる。これまでに、空気を通しておが屑をプラズマ処理するとオゾンやN<sub>2</sub>Oが生成されるが、炭化水素等は得られない事例が報告されている<sup>7)</sup>。本研究では、比較的容積の小さい密閉空間下でDBDを発生させた<sup>8)</sup>。試料のおが屑は削り出し直後の含水率が15 wt%程度である<sup>9)</sup>。炭化のような燃焼反応では、原料由来の水分が発熱量の低下を招き、投入エネルギーの増加要因となる。よって、プラズマ処理により生成するガスに対する試料の含水率の影響について検討した。

キーワード：バリア放電、木質バイオマス、大気圧、FT-IR、メタン

\* 職業能力開発総合大学校

(〒187-0035 東京都小平市小川西町2-32-1)

Polytechnic University of Japan, 2-32-1, Ogawa-nishimachi, Kodaira-shi, Tokyo, 187-0025, Japan

<sup>1</sup> kawada@uitech.ac.jp

DOI : <https://doi.org/10.34342/iesj.2024.48.4.155>

2. 実験方法

2.1 実験試料

木質バイオマスは原木，採取箇所によって含水率や不純物等の状態が異なる．そこで標準的な木質バイオマスを想定し，試料を均質化する目的で，広く流通する針葉樹のスギ角材を用いた．処理に用いたおが屑は，角材をのこぎりで横引きした際の削り屑を採取して 5 mm 程度を超える破片は取り除いた．供試したおが屑の光学顕微鏡写真を図 1 に示す．長さ 1 mm 程度で木材の繊維質が残っており，全体で 1 mm 以下の粒子を含んでいる．

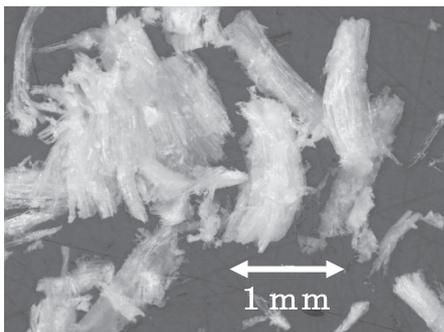


図 1 おが屑試料の顕微鏡写真  
Fig.1 Micrograph of sample sawdust.

2.2 実験装置及び実験方法

実験装置概略図を図 2 に示す．交流高電圧電源（HPS007-100，中遠電子工業）からリアクタ内の線電極に電圧を印加することで，DBD をリアクタ内に発生させた．リアクタの構造を図 3 に示す．ガラス厚さ 1.5 mm，容積 20 mL のバイアル瓶を用い，内部に線径 0.45 mm，長さ 380 mm のステンレス線をスパイラル状に 5 巻して，内部壁面に沿うよう取り付けました．リアクタ外部壁面に幅 40 mm のアルミ箔を気泡が入らないように貼り付け，接地電極とした．高電圧電源の出力は負荷インピーダンスに依存して印加電圧が変化した．そのため電流モニター (0.1 V/A, Model110, ピアソン)，高電圧プローブ (1000 : 1, P5201A, テクトロニクス) により放電電流と印加電圧をデジタルオシロスコープで計測した．リアクタが空の状態では，電圧印加後 15 分時点の電圧・電流波形を図 4 に示す．電圧 8.5 kVpp，周波数 8 kHz の印加により，放電電流が生じていることが確認できる．このとき電圧・電流波形から積算した放電電力は 10.5 W，高電圧電源の入力電力は 15 W であった．

実験手順と生成物のガス評価方法について述べる．放電リアクタにおが屑を入れ，シリコンゴム栓で封をしたのち，水平に配置し電圧を印加した．おが屑重量 1.0 g の場合には，リアクタ内は高さ 4 割程度のおが屑と室内大気で満たされている (図 2)．放電処理後の生成したガス成分の測

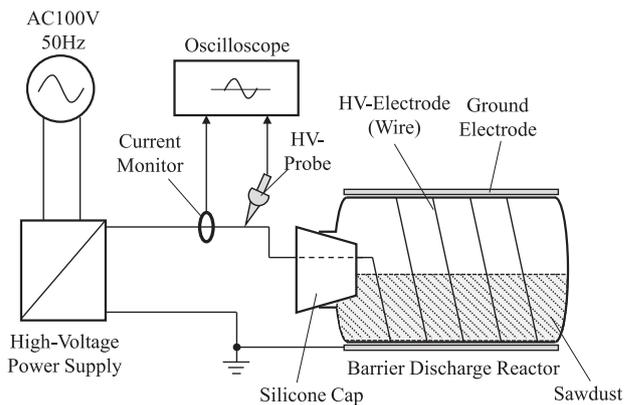


図 2 実験装置概略図  
Fig.2 Schematic diagram of experimental apparatus.

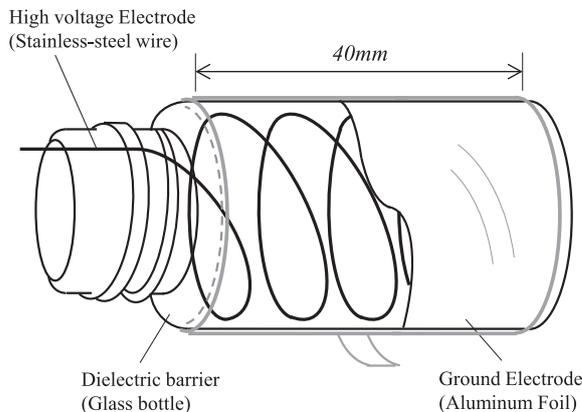


図 3 放電リアクタの構造  
Fig.3 Structural diagram of discharge reactor.

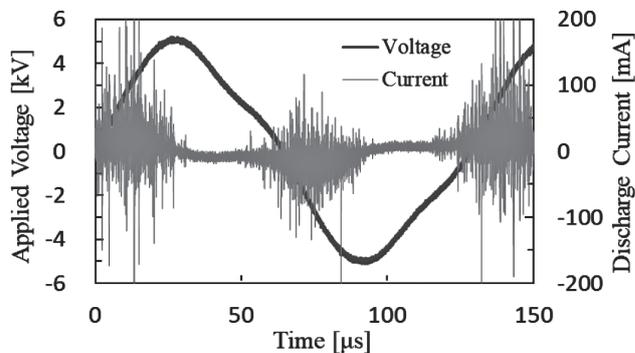


図 4 放電波形の印加電圧，放電電流  
Fig.4 Applied Voltage and discharge current waveforms.

定方法の手順を図 5 に示す．実験終了後に放電リアクタを取り外し，サンプリングバッグ (SKYPIA BAG, AAK-1, GL サイエンス) に入れて封をした．バッグ内は室内大気を極力脱気した状態にした．その後，シリンジから窒素 300 mL を入れたのち，リアクタのゴム栓を開封して，生成ガスと窒素を混合した．減圧したガスセル (光路長 2.4 m，容積 0.1 L, PIKE) にサンプリングバッグを接続し，コックを開けてガスセルに生成ガスを吸引した．ガスセルの窓

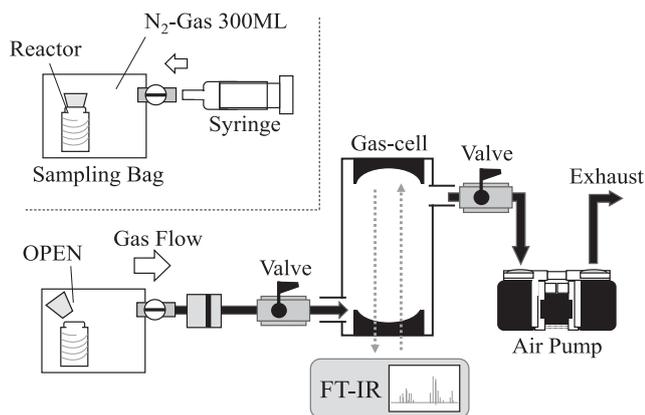


図5 ガスサンプリングとFT-IRによる測定方法  
Fig.5 Gas sampling and measurement procedure with FT-IR.

材は厚み 4 mm の KBr 結晶である。フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR, IRAffinity-1S, 島津製作所) はアポダイズ関数 Box-Car, 積算 32 回, 分解能  $1\text{ cm}^{-1}$ , 測定波数範囲  $600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  とし, 得られた赤外線吸収スペクトルからガス中の成分を同定した。

### 2.3 おが屑の含水率調整について

プラズマ処理に対しても, 熱処理と同じようにおが屑に含まれる水分の割合は影響があると考えられる。よって, 加熱乾燥式水分計 (MX-50, A&D) でおが屑の含水率を測定した。本水分計で計測した含水率の推移と加熱時間を図 6 に示す。加熱設定  $110^\circ\text{C}$  で測定試料 1.0 g, 測定単位は wt% で, 測定前の湿重量に対する揮発水分量をおが屑の含水率と定めた。切削後のおが屑を室内大気下で保存すると, 概ね 10% の含水率で安定した。本実験ではおが屑の含水率を調整する必要があることから, 次の手順で試料を作成した。含水率 10% 未満の乾燥した試料は加熱乾燥式水分計にて  $110^\circ\text{C}$  で 5 分間定温加熱した。湿潤な試料は目標の含水率にするため, ピペットで蒸留精製水を添加し, 葉さじで攪拌して水を浸透させた。なお, 調整後の試料の含水率を測定するため, 1.0 g を余分に作成し, これを含水率測定に用いた。

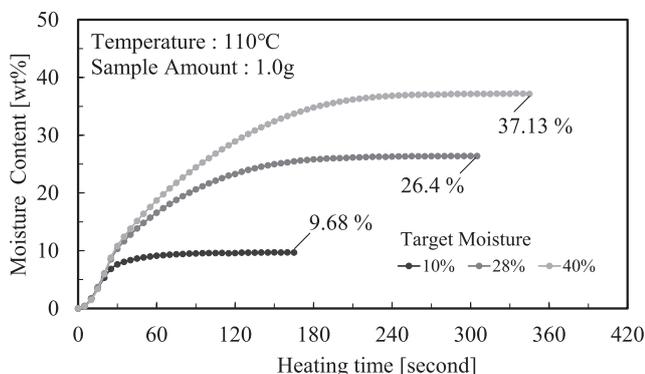


図6 加熱乾燥式水分計による含水率測定  
Fig.6 Moisture content as a function of heating time with heat-drying moisture meter.

## 3. 実験結果及び検討

### 3.1 プラズマ処理後の試料と生成ガス

本研究の放電処理時間は, 生成ガスの成分を十分評価できる量に達した時間として 15 分間に定めた。処理後, おが屑は堆積層の表面部で茶褐色の変色が見られた。乾燥した試料は変色が濃く, 湿潤な試料は僅かであった。一方で, 堆積層内部の試料に変色は見られなかった。また, 粒形に確認できる変化は生じなかった。リアクタ温度は DBD の発熱によって上昇し, IR 温度計による測定でリアクタ底面  $65.5^\circ\text{C}$ , 電極付近  $107.1^\circ\text{C}$  が最高温度であった。

生成ガスの赤外線吸収スペクトルを評価し, おが屑の有無に対する比較を行った。赤外線吸収スペクトルを図 7 に示す。(a) は放電リアクタで室内大気をプラズマ処理し, 得られたガスの吸収スペクトルである。(b) は放電リアクタにおが屑 1.0 g を加えて, 同様にプラズマ処理を施した際の吸収スペクトルである。含水率 10% 程度の試料を用いた。室内大気 (a) は  $2349\text{ cm}^{-1}$  に  $\text{CO}_2$  (逆対称伸縮振動) と  $2224\text{ cm}^{-1}$  に  $\text{N}_2\text{O}$  (非対称伸縮振動) のピークを持つ。おが屑を加えた (b) は  $\text{CH}_4$  と  $\text{CO}$  のピークを持ち,  $3019\text{ cm}^{-1}$  の吸収に  $\text{CH}_4\text{ v}_3$  (縮退伸縮振動) を,  $1306\text{ cm}^{-1}$  の吸収に  $\text{CH}_4\text{ v}_4$  (縮退変角振動) がある<sup>10)</sup>。なお図 7 (b) には,  $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  にシリコンキャップ由来の外乱があった。生成した  $\text{CH}_4$  濃度を求めるため, FT-IR による  $\text{CH}_4$  検量線を図 8 に示す。検量線の吸光度から, 測定時の  $\text{CH}_4$  濃度 0.06%, 希釈率 16 倍を乗じると放電リアクタ内の  $\text{CH}_4$  濃度は 1.0% 程度であった。 $\text{CO}$  は  $2143\text{ cm}^{-1}$  の吸収を中心とした  $\text{v}_1$  (C-O 伸縮振動) で確認された。また, 図 7 において  $\text{O}_3$  に帰属する最も顕著な  $\text{v}_3$  (反対称伸縮振動)  $1080\text{ cm}^{-1}$  のピークは評価できなかった。 $\text{O}_3$  は放電により熱分解し, リアクタ内の酸素が低下して  $\text{O}_3$  を発生しなくなると考えられる。セルロースから炭化水素を生じる反応には, 水素を経由した炭化水素の反応<sup>11)</sup>が存在する。本研究におけるセルロースの反応について, 今後は水素を含め生成ガスの評価を検討する。

### 3.2 生成メタンのエネルギー効率

放電リアクタの消費電力は 15 W, 投入したおが屑 1.0 g, 15 分間の処理による  $\text{CH}_4$  生成量は 0.1 mg であった。 $\text{CH}_4$  のエネルギー効率は  $3.8 \times 10^{-5}\text{ g/Wh}$  であった。例えば, 国土技術政策総合研究所で報告されているガス化では  $6.10\text{ g/Wh}$  である<sup>3)</sup>。当実験は小規模, 小さな投入エネルギーのため比較できないが, 効率改善の余地があると考えられる。

### 3.3 プラズマ処理時間別のガス濃度

生成ガス成分の濃度変化と放電処理時間の関係を, 吸光度と代表的な波数でまとめた。結果を図 9 に示す。0 分は放電処理前の初期状態である。おが屑は含水率 10% で,

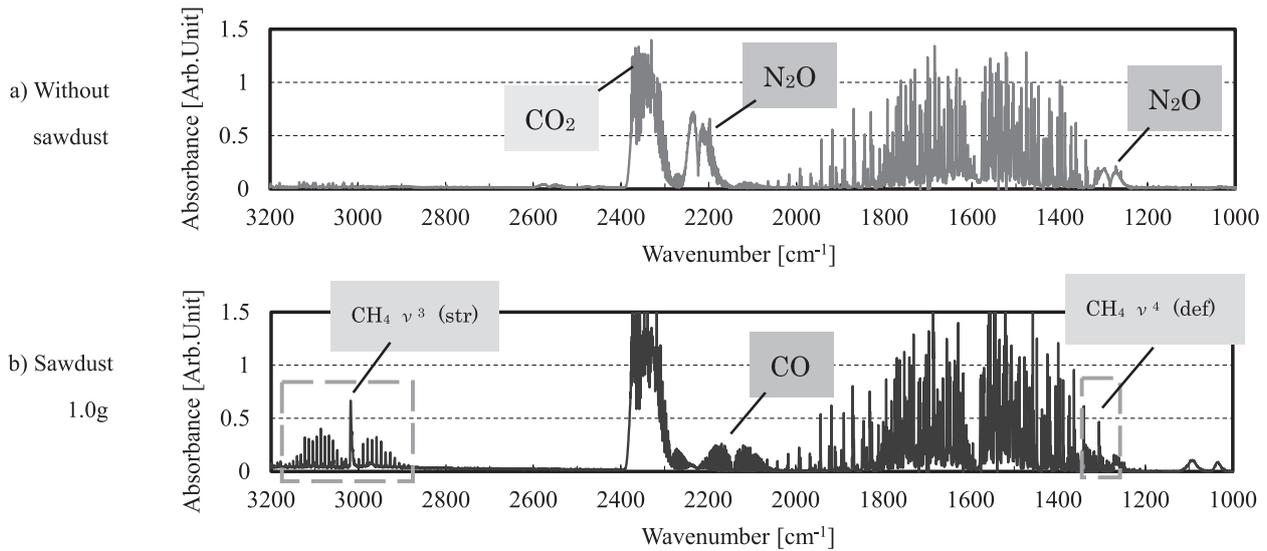


図7 生成ガスの赤外線吸収スペクトル  
Fig.7 IR-Spectra of product gas treated with DBD.

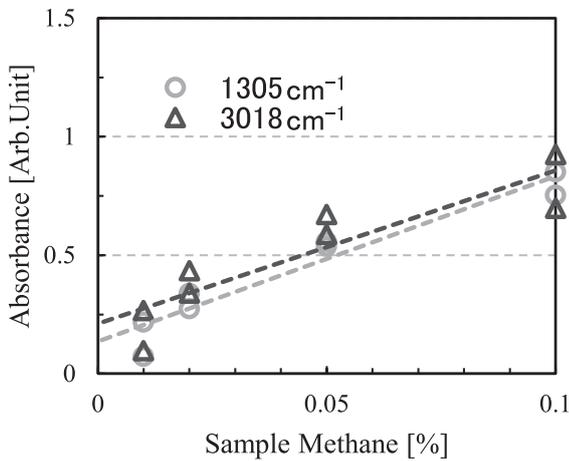


図8 CH<sub>4</sub>濃度と吸光度の検量線  
Fig.8 The calibration curve of methane concentration with FT-IR.

連続的な測定ではなく、処理時間を変えて行った実験結果をグラフにまとめた。N<sub>2</sub>Oは処理開始3分まで増加してピークとなるが、それ以降の処理時間で吸光度は低下した。一方、CH<sub>4</sub>は処理時間3分までは徐々に増加し、その後急激に増加した。この増加挙動と反応過程は関係すると思われる。またCOは処理時間1分で増加した後、同程度の濃度を保つように推移した。

### 3.4 おが屑の含水率とガス成分の吸光度

密閉空間におけるプラズマ処理は、非熱平衡プラズマであっても、前述の通り、電極付近では100℃程度に上昇する。もし水分が十分に多ければ、水蒸気やOHラジカルなどの活性種を生成すると考えられる。O<sub>3</sub>やNO<sub>2</sub>などの酸化に進むガスを減らすことは、軽質な炭化水素の酸化を抑えて、CH<sub>4</sub>濃度が高まると考えた。試料含水率に対する各ガス濃度に比例する吸光度変化を図10に示す。N<sub>2</sub>Oに大

きな変化はないが、CO、CH<sub>4</sub>は乾燥試料で高い値を示し、含水率が高い湿潤な試料でCO、CH<sub>4</sub>の濃度は低下した。この点を次節3.5に考察する。

### 3.5 放電に対する含水率の影響

オシロスコープの波形より算出した、印加電圧のピーク値 $V_{pp}$ 、放電電流の平均値 $I$ の時間特性を図11に示す。凡例のAirは、室内大気のみを充填し放電させた場合である。放電稼働時間に対し、印加電圧は徐々に上昇した。また、放電電流は徐々に増加するが、電圧印加7分後以降は安定した。おが屑がリアクタに加わることで、印加電圧、放電電流が低下した。含水率4.4%の乾燥試料は印加電圧がやや低い値で安定しており、放電電流は上昇するものの、大気のみを充填した結果と比較して印加電圧、放電電流は低い値で推移した。例として、含水率30%のおが屑をプラズマ処理した際の放電発光を図12に示す。水平に設置した放電リアクタ底面から、処理開始3分後および10分後において、f値1.75、シャッタ速度1/13s、ISO16000で撮影した。リアクタ下部の電極の発光は、堆積しているおが屑の影響で遮られている。リアクタ上部は高電圧を印加した線電極が露出しており、放電発光が確認できた。処理時間に着目すると、プラズマ処理3分後にリアクタ内で水滴が生じた。発光は強いところ、弱いところがあり、放電発光にまだらが生じた。プラズマ処理10分後に水滴が消失して、放電発光は電極に沿うよう線状に発光した。このことから、高含水率の試料では水蒸気の発生に電力を消費すること、高湿度下では結露した水滴がDBDを阻害して、反応が進行し難い状態になったと考えられる。DBDとバイオマスの化学的反応における水分の寄与については、今後の考察と検証が必要である。

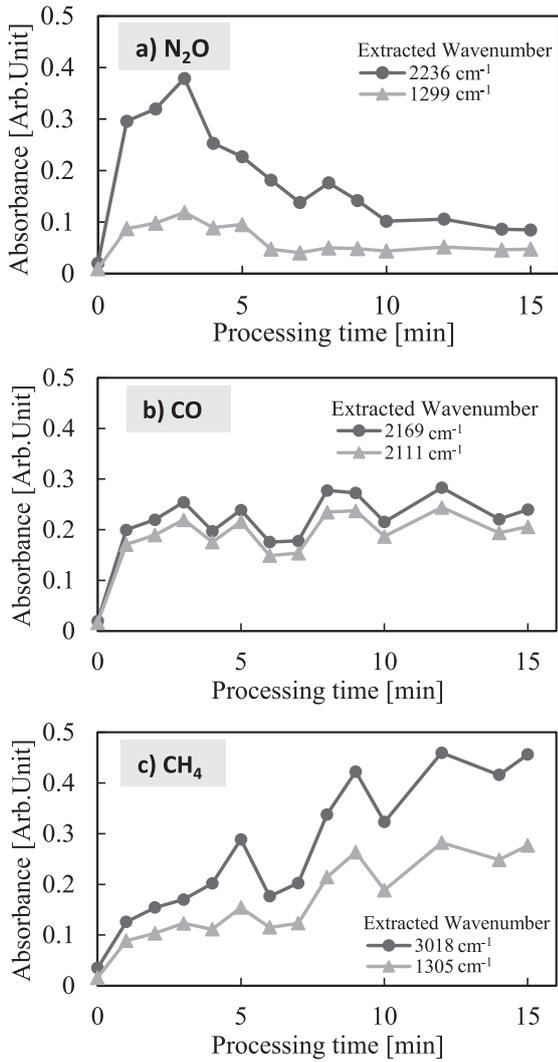


図9 DBD 処理時間と吸光度の変化 a) N<sub>2</sub>O, b) CO, c) CH<sub>4</sub>.  
Fig.9 Processing time characteristics of infrared absorbances for a) N<sub>2</sub>O, b) CO and c) CH<sub>4</sub>.

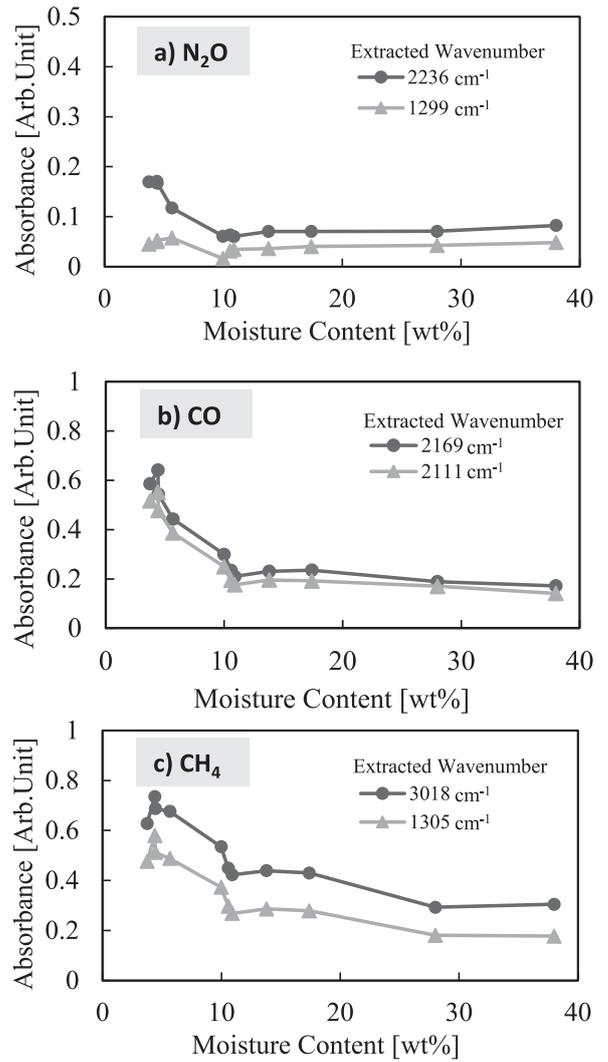


図10 試料の含水率と吸光度の変化 a) N<sub>2</sub>O, b) CO, c) CH<sub>4</sub>.  
Fig.10 Sample Moisture content characteristics of infrared absorbances for a) N<sub>2</sub>O, b) CO and c) CH<sub>4</sub>.

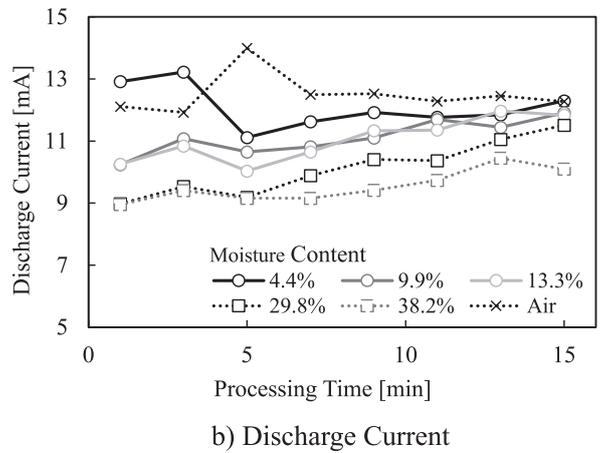
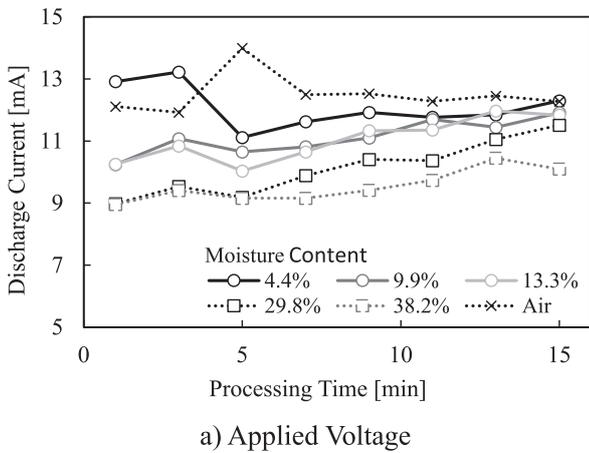


図11 試料の含水率と a) 印加電圧, b) 放電電流  
Fig.11 Processing time characteristics of a) applied voltage and b) discharge current.

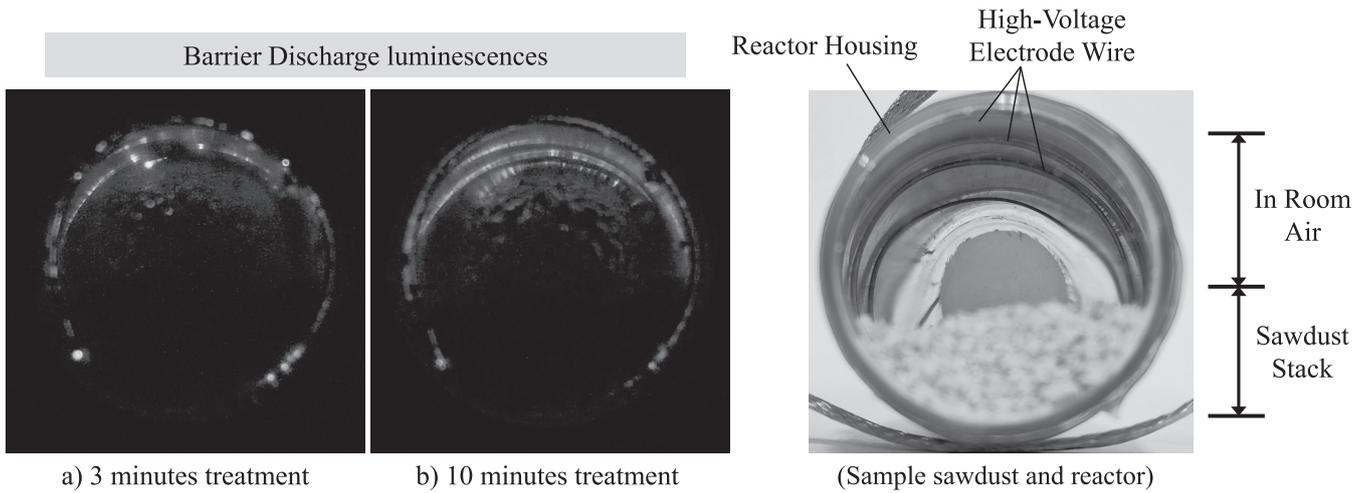


図12 放電時間に対する放電発光 a) 処理時間3分 b) 処理時間10分  
Fig.12 Discharge luminescence for processing time. a) 3 minutes, b) 10 minutes.

#### 4. まとめ

バイオマスの新たなエネルギー変換技術として、非熱平衡プラズマに着目した。木質系バイオマスのうち、おが屑を試料としたプラズマ処理装置を構築し、軽質な炭化水素の発生を目的に実験を行った。

密閉空間でDBDを発生させることで、室内大気では $N_2O$ が生じるが、おが屑を加えた放電処理で $N_2O$ は減少し、 $CO$ や $CH_4$ の発生を確認した。一般的にバイオマスからの $CH_4$ 発生については、熱化学的変換の反応過程で水素を経由すること、生物化学的変換では微生物が水分を必要とすることから、プラズマ処理における水分の影響を検討した。本実験では水が反応生成物に寄与する効果は見られず、水滴を生じて放電の障害となることを確認した。

今後は、水分が反応生成物に寄与するか見極めるとともに、FT-IRで測定が困難な水素など2原子分子を含めた測定方法を組み入れる等、実験を進める予定である。

#### 参考文献

- 1) 日本エネルギー学会編：バイオマスハンドブック，p.88，オーム社（2009）
- 2) 日本エネルギー学会編：バイオマスプロセスハンドブック，p.234，オーム社（2012）
- 3) 国土技術政策総合研究所：都市由来植物廃材のエネルギー利用手法等に関する技術資料，国総研資料第845号，p.202（2015）
- 4) 栗山 旭：木材の炭化過程に関する研究．林試研報，**304**（1979）7
- 5) C. M. Meoli, G. Iervolino and A. Procentese: Non-Thermal Plasma as a Biomass Pretreatment in Biorefining Processes. Processes, **11** [2] (2023) 536, doi: 10.3390/pr11020536
- 6) 佐渡 篤, 桜井邦夫, 大橋 隆, 松井 満：コロナ放電処理によるセルロース繊維シート物性の変化．紙パ技協誌，**47** [4]（1933）506
- 7) 川田吉弘：おが屑に対する非熱平衡プラズマ処理の初期検討，第32回日本MRS年次大会（2022）
- 8) 北垣貴健, 川田吉弘：おが屑処理を目的とした非熱平衡プラズマリアクタの放電特性，PTUフォーラム2023講演論文集，p.19（2023）
- 9) 日本エネルギー学会編：バイオマスハンドブック，p.18，オーム社（2009）
- 10) NIST."Methane". NIST Chemistry WebBook（2023）<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C74828>, (2023-12-28).
- 11) 田中正昭, 尾崎 仁, 守富 寛：厨芥を対象とした水蒸気ガス化に関する基礎的研究．廃棄物学会論文誌，**18** [1]（2007）49