

木質バイオマス燃焼由来の過酸化物の定量的評価

環境システム学専攻 地球環境工学分野

66764 藤本浩介

指導教官 影本浩 教授 阿久津 好明 准教授

キーワード：過酸化水素・有機過酸化物・木質ペレット・定量

1. 緒言

地球温暖化に伴い、二酸化炭素の削減・循環型社会の形成が急務とされている。その中でも日本は森林大国であることから木質バイオマスにかかる期待は大きい。木質バイオマスはカーボンニュートラルという性質を持ち、林業の活性化という点からも期待されるエネルギー源である。

しかし、近年木材などのバイオマス燃焼によって高濃度の過酸化物が直接発生することが明らかとなった。過酸化物に関しては NO_x と VOC の光化学反応による二次的発生を対象とした研究が数多くなされてきたが、このような一次的な生成についての研究は報告例が少なく、定量的なデータはほとんどない。今後バイオマス燃料の普及に伴い、大気酸化能に影響を及ぼす可能性がある。

大気中の酸化性物質の増大による被害報告としては北アメリカや中央ヨーロッパにおける強酸性雨、植物の細胞を直接傷つけることによる森林衰退がある。日本でも筑波山や大山において森林被害の報告例¹があり、今後、木質バイオマスの燃焼と過酸化物の関係を調べていく必要がある。

2. 研究目的

本研究では木質バイオマスの燃焼により発生する過酸化物について定量的な評価を行ない、燃焼条件と発生量の関係について調べることを目的とする。

3. 実験方法

3.1. 概要

過酸化物は、燃焼によるラジカル反応で発生すると推測されることから、本研究では、温度、雰囲気との2つの切り口に着目し、実験を行ない考察した。燃焼という現象を構成する要素としてもこれらの条件との関係性について調べることは重要である。

【燃焼物質】木を対象としていることから、入手が容易で、含水率(10~15%)が低く燃焼実験に適している木質ペレット(グレーペレット)を用いた。

【温度】木質ペレットを自然燃焼させると着火時に約620度まで温度上昇することがわかった。そこで強制的に温度を上げて(約620,約920度)、自然燃焼ではなく温度制御下での燃焼を想定した実験も行なった。

【雰囲気】ラジカル反応に關与する酸素の濃度を変えた雰囲気下での実験を行なった。

3.2. 燃焼方法

管状炉内で木質ペレットを燃焼させ、Fig. 2の捕集装置で過酸化物をトラップした。雰囲気に関しては、一旦、ガスボンベから気体をテドラバッグに溜めて、燃焼装置に接続し管内に流るようにした。温度に関しては熱電対を用いて常に観測した(380~940)。燃焼装置は Fig.1 に示す。

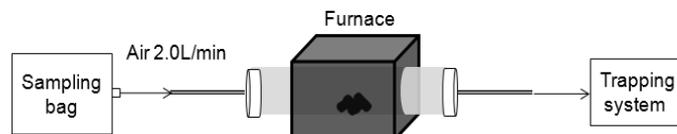


Figure 1 燃焼装置

3.3. 捕集方法

測定物質は過酸化水素 (H₂O₂)、有機過酸化物 (ROOH) とする。これらを総称して過酸化物とする。

発生した過酸化物の捕集には捕集効率が高く、共存物質の妨害が少ない間欠式の Scrubbing coil 法を用いた² (Fig 2)。エアポンプを用いて燃焼により発生した気体を 2.0 L/min でサンプリングした。

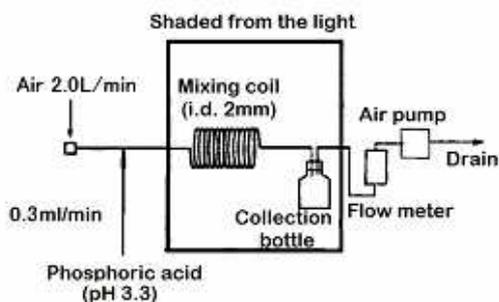


Figure 2 捕集装置の概略図

3.4. 分析方法

過酸化物の測定は HPLC を用いて POPHA (*p*-ヒドロキシフェニル酢酸) が HRP (ペルオキシダーゼ) の存在下で過酸化水素および有機過酸化物により酸化され、蛍光を発する二量体 (6,6'-ジヒドロキシ-3,3'-ビフェニルジ酢酸) を生成することを利用した蛍光光度法で行なった (Fig.3)²。

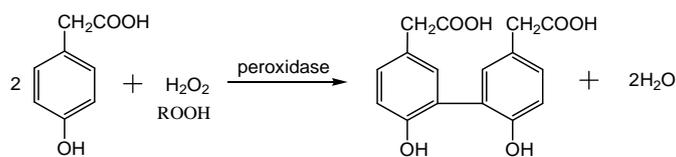


Figure 3 過酸化物による POPHA 二量化反応

サンプルインジェクター (レオダイン 9725) により注入した試料 (20μl) は pH 3.3 のリン酸溶離液により流量 0.5 ml/min で 1 に冷却したカラムに導入され、過酸化水素と有機過酸化物に分離される。過酸化物はカラム分離後、緩衝溶液 (R2) を加えて恒温槽で 35 度とした反応コイルに導入され、更に反応試薬である POPHA 及び HRP の混合溶液 (R3) と合流し反応コイル中で蛍光を発する二量体を生成する。緩衝液は 1 M NaOH で pH 9.4 に調整した 0.01 M の KH₂PO₄ 溶液である。反応試薬は POPHA 2 mg と HRP 3 mg を含む 0.01 M の KH₂PO₄ 溶液 100 ml である。R2 及び R3 の流量は共に 0.2 ml/min とした。

4. 実験結果

4.1. 過酸化物の定量

木質ペレットの燃焼量と発生する過酸化物の量との関係を調べた (Fig. 4)。

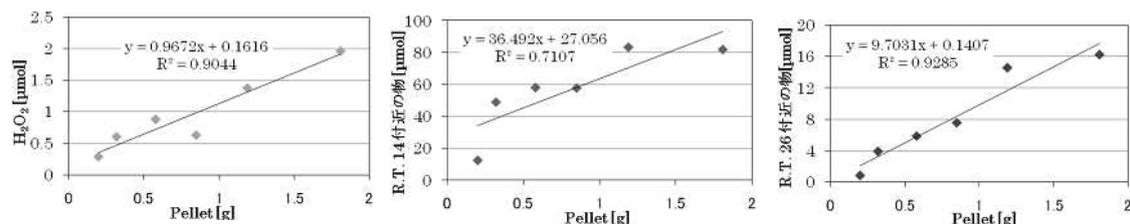


Figure 4 木質ペレットの燃焼量と過酸化物の発生量の関係

約 400 度に加熱した管状炉内で、木質ペレットを燃焼させ発生した気体を HPLC で分析した。木質ペレットの燃焼により過酸化物のものと思われる 4 つのピーク (Retention Time : 7.9, 9.0, 14, 26) が観測された。標準物質の分析により R.T. 7.9 の物質は過酸化水素であると同定した。この HPLC システムでは過酸化水素と有機酸化物は同程度の感度

を示すことから過酸化水素のみ検量線を引き、その他の有機過酸化物の発生量も求めた⁴。単位量あたりの過酸化水素の発生量は発生した過酸化水素の総量 (5.76 μmol) を燃焼させた木質ペレットの総量 (4.95 g) で割ることにより求めた。過酸化水素は木質ペレット 1 g あたり 約 1.2 μmol 発生することが明らかとなった。R.T. 9.0 付近の物質に関しては、相関が得られなかった。今回のスケールでは発生量が少なすぎたことが原因だと思われる。R.T. 14 の物質は木質ペレット 1 g あたり約 69 μmol 、R.T. 26 の物質は木質ペレット 1 g あたり約 9.9 μmol 発生することが明らかとなった。

有機過酸化物の総量を ROOHs とすると ROOHs は約 79 $\mu\text{mol/g-pellet}$ となり H_2O_2 の 65 倍以上発生することがわかった。Barnard らにより提唱されている過酸化物の生成過程⁵を Fig. 7 に示す。

4.2. 温度条件

管状炉の温度 (380~420 度、 600~640 度、 900~940 度) を変えて発生する過酸化物を調べた (Fig. 5)。

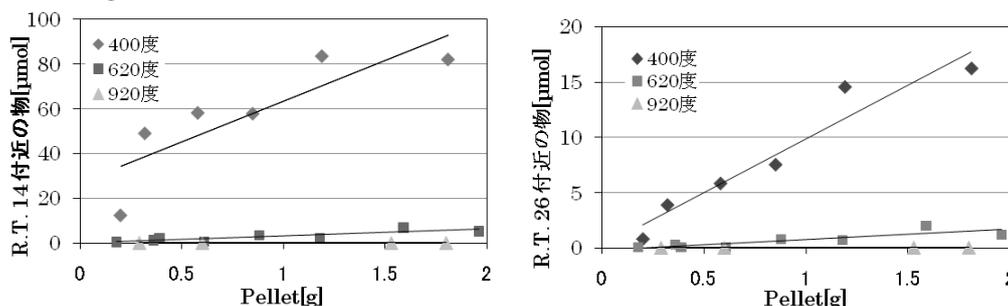


Figure 5 過酸化物の発生量と燃焼温度との関係

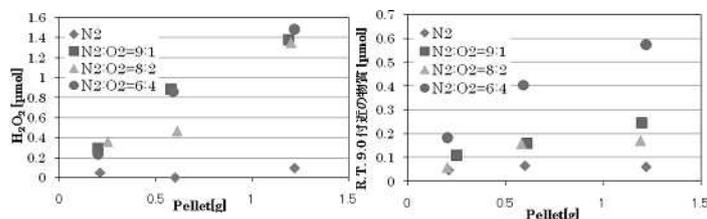
600~640 度の燃焼では、過酸化水素は観測されなかった。900~940 度では燃焼装置の関係上信頼あるデータが取れなかったが、発生していないもしくは、発生していても少量だと推測される。過酸化水素は 400 度以上では $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$ (R8) の分解反応が優勢になるとの報告例があり、実験結果とほぼ同様の傾向を示した。その他の過酸化物についても燃焼温度が上がるにつれて、発生量が少なくなる傾向が見られた。900 度においては過酸化物はほとんど観測されなかった。600 度以上の燃焼では発生後、炉内で熱分解が進行するものと思われる (R11)。

4.3. 雰囲気条件

燃焼雰囲気 (N_2 下、 $\text{N}_2:\text{O}_2=9:1$ 、 $\text{N}_2:\text{O}_2=8:2$ 、 $\text{N}_2:\text{O}_2=6:4$) を変えて実験を行なった (Fig. 6)。

約 400 度に加熱した管状炉内で、木質ペレットを燃焼させ発生した気体を HPLC で分析した。窒素雰囲気下では、酸素が存在しないためラジカル反応の開始段階が進行せず、過酸化物は発生しないはずである (R1)。発生量がゼロにならなかったのは実験操作上の誤差で、ペレットを挿入する際に混入してしまった空気が原因だと思われる。R.T. 9.0 と 26

の物質では酸素濃度が高くなるにつれて、発生量が多くなる傾向が見られた。過酸化水素と R.T. 14 の物質では同様の傾向が見られなかった。酸素よりも燃焼温度など他の要素が大きく



影響している可能性がある。今回の結果から、過酸化物の発生には酸素が関与していることが示された。これは Fig. 7 の結果と同様の傾向を示した。有機過酸化物の総量 ROOHs は $N_2 : O_2 = 9 : 1$ 下では $86 \mu\text{mol/g-pellet}$, $N_2 : O_2 = 8 : 2$ 下では $89 \mu\text{mol/g-pellet}$, $N_2 : O_2 = 6 : 4$ 下では $105 \mu\text{mol/g-pellet}$ と増加傾向を示した。

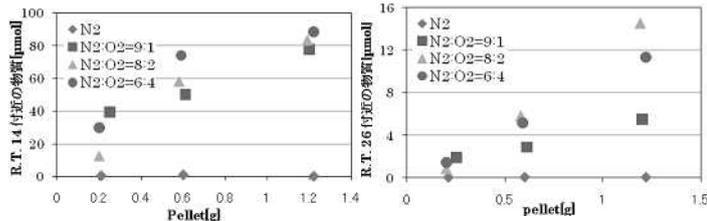


Figure 6 雰囲気依存性

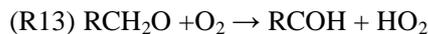
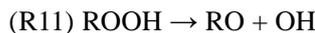
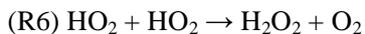
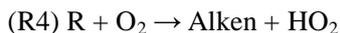
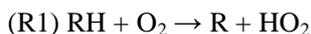


Figure 7 燃焼における過酸化物の生成過程

5. 木質バイオマス燃焼による過酸化物発生量の推測

今回の実験から 900 度近い高温で燃焼させれば木質バイオマスの燃焼により発生する過酸化物の発生量をほぼゼロに抑えられることがわかった。炉のように高温で制御された空間だと過酸化物は分解してしまうものだと思う。一方、森林火災など外での燃焼では、燃焼温度はそれほど高くなり、発生した気体もそのまますぐに大気中に拡散してしまうことから大気中に及ぼす過酸化物の影響は大きいと予想される。

また、酸素濃度が低ければ、発生する過酸化物の量を抑えられることがわかった。実際の燃焼の場合を想定すると、酸素濃度の低い状態では不完全燃焼になり、その他の有害物質が発生したり燃焼効率やコストの関係もあることから、過酸化物の観点のみで燃焼の在り方について議論することは現実的ではないが、過酸化物の発生量を予測する一つの指標として考えることはできる。

6. 結言

本研究では、管状炉を用いた燃焼装置を考案し、木質ペレットから燃焼により発生する過酸化物の定量を行ない、燃焼条件との関係性を調べた。その結果、燃焼により過酸化物が発生していることが明らかになった。また、過酸化水素の約 65 倍もの有機過酸化物が発生することがわかった。通常、大気中に一番多く存在するのは過酸化水素であり、このように大量に発生する有機過酸化物の大気中に及ぼす影響が懸念される。今後はプラントや森林火災など実際に想定される燃焼との比較・考察を行ない、バイオマス燃焼により発生する過酸化物が大気中に及ぼす影響度を調べていく必要がある。

参考文献

- 1) 佐久川弘ら、大気環境学会誌 40(2), 84(2005)
- 2) E. Yamada, et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 75, 1385(2002)
- 3) 黄松南ら、分析化学 53(9), 875(2004)
- 4) Kurth et al., Analyt. Chem. 63, 2586(1991)
- 5) M. Lee et al., J. Geophys. Res., 102, 1301(1997)