

氏名	木村 敬
本籍（国籍）	青森県
学位の種類	博士（農学）
学位記番号	連研第 701 号
学位授与年月日	平成 29 年 9 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当課程博士
研究科及び専攻	連合農学研究科 生物環境科学
学位論文題目	<b>木質を原料とするバイオコークスの物理的・化学的変化に関する研究（Study on physical and chemical changes in Bio-coke produced from wood biomass）</b>
学位審査委員	主査 弘前大学 教授 張 樹槐 副査 叶 旭君(弘前 准教授), 廣瀬 孝(岩手 客員教員), 片平 光彦 (山形 准教授)

## 論文の内容の要旨

バイオコークスはバイオマスを原料に高温高圧でホットプレス成形された固形燃料である。バイオコークスは従来のバイオマス固形燃料と比べ高密度，高硬度かつ，製造の際，廃棄物が出ないゼロ・エミッション燃料であり，原料によって含有成分が決まるといった特長がある。また，バイオマスを原料に用いているため，カーボンニュートラルであり，国内各地に原料が存在するため地産地消でき，エネルギー安全保障の観点からも注目されている。現在，製鉄用溶解炉の高炉や，鑄鉄用溶解炉のキュポラ炉では固体燃料として石炭コークスを使用している。石炭コークスは石炭を乾留したものであり，高強度，高発熱量等の性能を有しているが，環境保全の観点からその使用量の削減が求められている。バイオコークスはこれまでの研究により実用化の段階となっているが，既往研究において，物理的・化学的変化等の知見はほとんどなく，製造時に発生する品質のばらつきに対して科学的視点で改善することを難しくしている。バイオコークスを持続的に発展するためには，成形時の物理・化学的変化を把握し，合理的な技術・生産体制を確立することが必要である。

そこで本研究は，原料となるバイオマスとして木質のスギとブナを選定し，成形温度，初期含水率，成形圧力で成形した成形品の見掛密度と圧縮強度を調査，製鉄用バイオコークスとして適正な成形条件の選定を行った。次にこれらの知見を適用し，ブリネル硬さの測定を行い，見掛密度と圧縮強度との関係について検討を行った。最後に各成形圧力で成形した成形品でバイオコークスの組成分析を行い，成形圧力の違いによる見掛密度と圧縮強度に寄与する成分の検討を行った。本研究で得られた知見を以下に要約する。

本論文は 6 章で構成されており，第 1 章では前述のように本論文の背景とその位置付け，研究目的について取りまとめた。

第 2 章では，バイオコークスの成形温度による物性の変化について検討し，以下の結論を得た。

- 1) 見掛密度は，成形温度が高くなるに従って木質バイオマスの真密度に近づき，スギは

成形温度 140℃、ブナは成形温度 160℃で収束する。

- 2) スギの圧縮強度は成形温度 100～120℃でほぼ一定であり、成形温度 140℃で急激に高くなる。
- 3) ブナの圧縮強度は成形温度 100～140℃でほぼ一定であり、成形温度 160℃で急激に高くなる。
- 4) 見掛密度と圧縮強度の違いは、ヘミセルロースとリグニンの熱軟化および主要構成成分の化学的変化の影響を受ける。

第3章では、前章で選定した成形温度を用いて各初期含水率でバイオコークスを製造し、初期含水率の物性への影響を調査した。

- 1) 初期含水率が増加するにつれ見掛密度は増加し、初期含水率 20%で最大となるが、初期含水率 24%では自由水の影響を受け、見掛密度は低下し、燃焼特性に影響を与えるヒビ割れが発生する。
- 2) 初期含水率に対して圧縮強度は極大点を有し、初期含水率 10%で最大となる。
- 3) 単位体積当たりの総発熱量は、初期含水率 10%が良好である。
- 4) 製鉄用石炭コークスの代替燃料としてバイオコークスを用いる場合、初期含水率は 10～20%が良好となる。
- 5) 見掛密度と圧縮強度は、ヘミセルロースとリグニンの熱軟化および主要構成成分の化学的変化の影響を受ける。

第4章では、第2章および第3章で選定した成形温度と初期含水率を用いて各成形圧力でバイオコークスを製造し、見掛密度と圧縮強度およびブリネル硬さを測定し、均一な品質となるための条件および簡易的な品質管理項目の検討を行った。

- 1) 見掛密度は、成形圧力が高くなるに従って木質バイオマスの真密度に近づき、成形圧力約 20MPa で収束する。
- 2) 圧縮強度は、成形圧力が高くなるに従って大きくなり、成形圧力 30MPa 以上では急激に上昇する。
- 3) 圧縮弾性係数は、成形圧力が高くなるに従って大きくなる。
- 4) 製鉄用バイオコークスの成形圧力は、高密度・高硬度に加え、成形品のばらつきを考慮すると 20MPa 以上とする必要がある。
- 5) ブリネル硬さを測定することで、見掛密度と圧縮強度を非破壊で簡易的に推計できる。

第5章では、バイオコークスの物性に影響を与える化学組成の成分について調査した。第4章で得られたバイオコークスを用いて主要構成成分の分析を行い、物性との比較をすることで、物性に影響を与える成分について検討をした。

- 1) 化学組成は、成形圧力が高くなるに従って、低分子化が促進され、抽出成分が多くなり、マトリックス多糖類とクラウンリグニンが減少する。また成形圧力 20MPa 以降では、低分子化が抑制されるが、結晶性セルロースの減少が始まり、マトリックス多糖類に分類される成分が増加する。
- 2) 見掛密度は組成成分の低分子化とヘミセルロースとリグニンの熱軟化による。
- 3) 圧縮強度の違いは、マトリックス多糖類の含有率と圧密化による接触面積の増加によると推定される。

第6章は総括とし、第2章から第5章までの総括と今後の展望をまとめた。

本研究で得た高温高压で成形された木質の組成変化に関する基礎知見は、より合理的な技術・生産体制を確立させ、他原料にも応用可能となった。今後本研究の成果を、実際の溶解炉で実証試験を行っていく予定である。

## 論文審査の結果の要旨

化石燃料の多用による地球温暖化への影響を低減する目的で、カーボンニュートラルかつ再生可能な植物由来のバイオマスを有効活用する提案が種々行われている。その中で、従来のバイオマス固形燃料と比べ高密度、高硬度、さらに高温高压のホットプレス成形で製造された際、廃棄物が出ないゼロ・エミッション燃料であるバイオコークスは大いに注目されている。

そこで本研究は、広葉樹(ブナ)と針葉樹(スギ)を原料に、高温・高压(例:160°C, 20MPa, 15分加熱)の圧縮成形条件によって作製したバイオコークスを研究対象に選び、高温・高压の圧縮成形過程(バイオコークス化と呼ぶ)が木質原料に及ぼす物理的・化学的变化について調べた。具体的には、成形後の密度や強度などの物理的力学的性質及びセルロース、リグニンやマトリックス多糖類などの化学成分組成などを詳細に計測分析し、それらの相互関係を明らかにすることによって、成形過程での各種変化を解明するとともに、バイオコークスの最適な成形条件などを探索した。

### 1. 成形温度の異なるバイオコークスの物性の検討

- ・見掛密度は、成形温度が高くなるに従って木質バイオマスの真密度に近づき、スギは140°C、ブナは160°Cで収束する。
- ・見掛密度および圧縮強度は、ヘミセルロースとリグニンの熱軟化および主要構成成分の化学的变化の影響を受ける。

### 2. 初期含水率の異なるバイオコークスの物性の検討

- ・初期含水率が増加するにつれ見掛密度は増加し、初期含水率20%で最大となるが、初期含水率24%では自由水の影響を受け、見掛密度は低下し、燃焼特性に影響を与えるヒビ割れが発生する。
- ・製鉄用石炭コークスの代替燃料としてバイオコークスを用いる場合、初期含水率は10~20%が良好となる。

### 3. 成形圧力の異なるバイオコークスの物性の検討

- ・見掛密度は、成形圧力が高くなるに従って木質バイオマスの真密度に近づき、成形圧力約20MPaで収束する。
- ・圧縮強度は、成形圧力が高くなるに従って大きくなり、成形圧力30MPa以上では急激に上昇する。
- ・製鉄用バイオコークスの成形圧力は、高密度・高硬度に加え、成形品のばらつきを考慮すると20MPa以上とする必要がある。

### 4. 成形圧力の異なるバイオコークスの化学的变化

- ・化学組成は、成形圧力が高くなるに従って、低分子化が促進され、抽出成分が多くなり、マトリックス多糖類とクラウンリグニンが減少する。また成形圧力20MPa以降では、低分子化が抑制されるが、結晶性セルロースの減少が始まり、マトリックス多糖類に分類される成分が増加する。

・見掛密度は組成成分の低分子化およびヘミセルロースとリグニンの熱軟化に影響される。

このように、本研究で得た上記高温高压で成形された木質の**物理的・化学的**変化に関する基礎知見は、バイオコークスを生産する際により合理的な成形条件などを確立させるのに貢献できるだけでなく、他原料を利活用する際の理解にも寄与できる。

よって本審査委員会は、「岩手大学大学院連合農学研究科博士学位論文審査基準」に則り審査した結果、本論文を博士(農学)の学位論文として十分価値のあるものを認めた。

学位論文の基礎となる学術論文

**【主論文】**

1. 木村 敬, 廣瀬 孝, 叶 旭君, 園木知典, 小田昭浩, 張 樹槐(2017)

成形圧力の異なるバイオコークスの物理的・化学的変化に関する研究, 日本素材物性学会誌 29(1), (掲載証明付)