

学位論文

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

2017.9

岩手大学大学院
連合農学研究科
生物環境科学専攻
(弘前大学所属)

木村 敬

第 1 章 緒論

1.1	研究背景	1
1.2	既往研究	5
1.3	研究目的	10

第 2 章 成形温度の異なるバイオコークスの物性

2.1	目的及び範囲	12
2.2	実験方法	13
2.3	実験結果	21
2.4	考察	28
2.5	まとめ	30

第 3 章 初期含水率の異なるバイオコークスの物性

3.1	目的及び範囲	31
3.2	実験方法	32
3.3	実験結果および考察	34
3.4	まとめ	45

第 4 章 成形圧力の異なるバイオコークスの物性

4.1	目的及び範囲	46
4.2	実験方法	47
4.3	実験結果	50
4.4	考察	60
4.5	まとめ	64

第 5 章 成形圧力の異なるバイオコークスの化学的変化

5.1	目的及び範囲	65
5.2	実験方法	66
5.3	実験結果および考察	71
5.4	まとめ	75

第 6 章 結論

6.1	緒言	76
6.2	総括	80

謝辞

参考文献

1 章 緒論

1.1 研究背景

産業革命以降、エネルギーの消費量は指数関数的に増加し、今日ではエネルギー問題や、CO₂が主要因である地球温暖化、自動車などから排出されるNO_x、SO_xなどの環境問題がクローズアップされている。近年これらの問題を解決するため、新燃焼方式の開発、原子力や再生可能エネルギーなど代替エネルギーの開発が盛んに行われている。国内では2011年3月に発生した東日本大震災で、東京電力福島第一原子力発電所にて発生した事故を受け、原子力規制機関が原子力規制庁に再編され、安全基準の見直しが行われた。2017年においても大多数の原子力発電所の稼働停止が続いており、地球温暖化の要因である石炭、石油、天然ガスによる化石燃料の消費量増加問題の解決が急務となっている^{1~2)}。

一方、2015年開催の第21回気候変動枠組条約締結国会議(COP21)で採択されたパリ協定が2016年11月に発効され、日本も2016年11月批准、対策が進められている。パリ協定の内容は、①2020年以降の地球温暖化対策にすべての国が参加する、②世界の平均気温の上昇を産業革命から2°C未満、できれば1.5°Cに抑える、③今世紀後半温室効果ガス排出を実質ゼロにする、④参加国は削減目標を立て、5年ごとに見直し、国連に報告するなどである³⁾。しかし、米国は2017年3月パリ協定の対策として導入した気候行動計画を破棄、2017年6月にはパリ協定の脱退を表明し、地球環境保全の問題は混迷が続いている。

環境問題のうち、地球温暖化の主要因であるCO₂の国内排出量は、2014年では、部門別のうち産業部門が34%を占めている。とりわけ

電力・鉄鋼業界では石炭を年間 1.4 億トン消費しており，消費量の抑制が課題となっている⁴⁾。

木材や石炭を代表とする固形燃料を用いた燃焼技術は太古の昔より行われ，現代においても，その研究開発は進められている。直接燃焼は，乾燥した燃焼固形物をそのまま燃やして熱や明かりを得る技術である。木材等を熱分解温度まで上昇させ，発生した可燃性ガスを酸素と反応させ有炎燃焼をする。その後，固形燃料表面や内部の空隙に残存する固定炭素に酸素または酸性化ガスが拡散してチャー燃焼をする⁵⁾。この技術は，いろりや暖炉として用いられていた。近年では，火力発電に石炭を燃料として用いられ，微粉炭をボイラーで燃焼し，スチームを発生，その圧力で蒸気タービンを駆動して発電している。また，カーボンニュートラルで再生可能エネルギーであり，貯蔵性・代替性を有し，莫大な賦存量を有する木材等のバイオマス燃料とした燃焼技術が再注目されている。ペレット化は，木粉をペレットにすることで，燃料サイズの均一化がされ，これによってストーブへの燃料の自動供給と細かい温度調節が可能な技術である。火力発電では，従来の石炭に木材を直接加え粉碎後，混焼する木質バイオマス混焼発電や，ハンドリングの向上のため，木材の代わりにバイオブリケットや木質ペレットを混焼し，発電する手法も数多く取り入れられている。また，木質バイオマスを主燃料にした木質バイオマスボイラー発電も実用化されている。開発中の技術としては，ガス化発電があり，これは固形燃料を燃焼した際の燃焼ガスを用いて直接タービンを駆動して発電する方法である。一方，バイオマスを用いたガス化発電での技術的な課題としては，製造設備のコスト低減，タールの抑制・利用技術の開発などがある⁶⁾。

これらのように電力業界では、固形燃料を用いた環境対策・研究はある程度進んでいる。しかし、鉄鋼業界は、製鉄の高炉、鑄鉄溶解用のキュポラ炉、ごみ熔融炉などに使用される石炭コークスの代替となる燃料の開発は遅れてきた。図 1-1 にキュポラ炉の概略を示す。キュポラ炉は炉底内部にベッドコークスとして石炭コークスを敷き詰め、その後、材料（銑鉄，鋼屑，石灰石など）と燃料（石炭コークス）を層状になるよう上部より投入している。炉下部より着火し、羽口から空気を送風，石炭コークスを燃焼，炉内温度を上昇させ、材料を溶解し、炉底に湯が溜まる。この湯を出湯口から取り出し、鑄型に湯を注湯することにより鑄鉄製品が作られている。石炭コークスは乾留により、製鉄に影響を与える硫黄分を含むガスを取り除くことで、高発熱量・高硬度で、鉄鉱石の還元剤としても作用する燃料として使用されている⁷⁾。

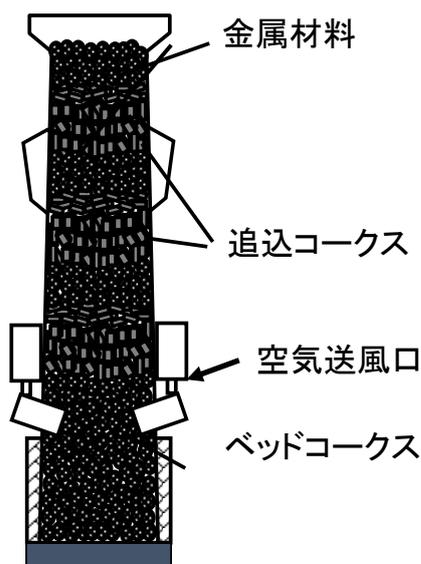


図 1-1 キュポラ炉概略

このように、石炭コークスは製鉄・鋳物業界では現在においても欠かせない燃料となっているが、高発熱量・高硬度・低不純物など燃料へ求められる諸条件により、製鉄・鋳物業界で再生可能エネルギーを用いた燃料の開発を困難にしてきた。

近年、近畿大学工学部においてバイオマスを原料とした固形燃料バイオコークスが開発された⁸⁾。このバイオコークスは、20MPa前後の成形圧力と160℃前後の高温高圧でバイオマスをホットプレス成形したものである。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う特長がある。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、2011年度新エネ大賞 資源エネルギー長官賞を受賞している⁹⁾。さらに、成形機の開発も進んでおり、図1-2に示した通り実用機がナニワ炉機研究所らにより開発されている¹⁰⁾。



図 1-2 バイオコークス 実用成形機

1.2 既往研究

バイオコークスは，成形に関する研究，燃焼に関する研究，実用に関する研究を近畿大学のバイオコークス研究所等で行われており，以下に，それらの研究事例を列挙する。

1.2.1 成形に関する基礎研究事例

茶かすやコーヒーかす等，飲料メーカーから排出されるバイオマス，もみ殻や草本系バイオマス，ウメ・カキ剪定枝などの農業廃棄物を使用して，直径 48mm のバイオコークスを成形し，研究されてきた。バイオマスの粒度，含水率，成形温度等，各成形条件で成形し，その物性を調査している。

澤井ら¹¹⁾は，ウメ，カキ剪定枝の枝径別や各成形温度でバイオコークスを成形し，圧縮強度が最大となる成形温度を報告している。水野ら¹²⁾は，葦を原料に用いて，各初期含水率と各成型温度でバイオコークスを成型し，見掛密度と圧縮強度の調査を行い，見掛密度は初期含水率に依らず，ある加熱温度で最大値を有していること，初期含水率に対する圧縮強度の極大値は，成型温度が異なり，初期含水率が低いほど，高い強度を有することを報告している。また井田ら¹³⁾は，緑茶を原料に用い，各成形時間でバイオコークスを成型し，見掛密度と比表面積について調査を行い，成形時間 3 分で見掛密度が劇的に向上し，成形時間 3～15 分で見掛密度はほぼ一定であること，成形時間 5 分以上で比表面積約 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ に近づき，成形時間 5～15 分で比表面積はほぼ一定であること，冷間圧縮強度約 60MPa に達すること，見掛比重が 1.395 以上では比表面積約 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ にを報告している。村田ら¹⁴⁾は，原料として，粒径 2mm 以下の木屑に米ぬ

かを添加し，バイオコークスを成型，見掛密度，圧縮強度と正味総発熱量について調査を行い，米ぬかの添加量が増加すると，見掛密度，圧縮強度，正味総発熱量ともに向上することを報告している。

1.2.2 燃焼に関する基礎研究事例

淵端ら¹⁵⁾は，コーヒーかすの外皮，中白皮，抽出からを原料に，これら原料の混合割合を変更しながら直径20mmのバイオコークスを成型し，燃焼特性の調査を行い，熱分解・燃焼特性の異なる二成分を配合したバイオコークスでは，全体的には燃焼性の良い方の成分に強く影響された燃焼特性を示した。また，バイオコークスの着火遅れおよびチャー燃焼期間の重量減少率は成分の熱分解・燃焼特性だけでなく，燃焼中における亀裂発生による反応表面積増大の影響を受け，この亀裂発生は，熱分解・燃焼特性の異なる成分を配合することにより制御できる可能性があることを報告している。石井ら¹⁶⁾は，ねずみ鑄鉄の溶解を想定し，小型キュポラ溶解装置を用いて，追込コークスの石炭コークスのうち20%を茶かすを原料に用いた直径50mmのバイオコークスに代替し，安定操業状態から送風を停止し，上部投入口から注水することにより，炉内を消火するクイック・フリーズ試験を行い，内部観察を行った。結果，バイオコークスは溶解炉内で形を維持しつつ，ガス化過程を経て，炭化物へスムーズに移行していること，バイオコークスが溶解炉内の極めて溶湯近くまで炭化物に様相を変えながら接近しており，バイオコークスが溶鋳炉内で石炭コークスに代替できうる機能を有していることを実体観察で確認した。また，燃焼シミュレーションを行い燃焼挙動は拡散火炎現象の一般的な燃焼挙動と一致することを報告している。

1.2.3 実用に関する研究

実用に関する研究では、(株)豊田自動織機の実用キュポラ炉において、茶かすを原料とする直径 100mm のバイオコークスを用いて実証試験が行われ、石炭コークス使用量を 11.4%削減できるとともに、バイオコークスを混合することによる製品製造工程への影響がないことが示されている¹⁷⁾。内山ら¹⁸⁾は、JFE 高温ガス化直接溶融炉において、りんご搾りかすを原料とする直径 100mm のバイオコークスを用いて使用実証試験を行い、バイオコークスは固定炭素分だけでなく揮発分を保持したまま炉下部に到達し、灰分の溶融に有効に利用されること、石炭コークスの削減率が 50%以上可能であることを報告している。その後、武差ら¹⁹⁾は大型(6t/h)、中型(2t/h)、小型(0.7t/h)キュポラ炉でバイオコークスの使用実証試験を行い、それぞれ 15%、20%、40%まで追込めコークスに使用した石炭コークスをバイオコークスに代替して溶解できることを報告している。

1.2.4 木材の組成成分の化学的変化に関する研究

木材から単離し吸湿した構成成分の熱軟化挙動に関しては、高村の論文が詳しい。高村^{20~25)}は、木材の主要構成成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンを単離し、キャピラリーの中に入れた後、プランジャーを挿入して一定荷重をかけ、その降下量から軟化温度を測定した。その結果、含水率の増加に対して、セルロースの軟化温度は 240℃で変化しないが、非結晶性のヘミセルロースおよびリグニンは、水分によって分子鎖が可塑化され、熱軟化温度が低下することを報告している。全乾状態では、ヘミセルロースで 200℃、リグニンで約 150℃であった軟化温度が、含水率の増加に対して急激

に低下し、ヘミセルロースは含水率 60% d. b. 程度になると室温付近で軟化、その後も低下傾向にあるが、リグニンでは含水率 20% d. b. 程度になると 80℃ 付近で軟化し、その後含水率が增大しても軟化温度はほとんど低下しないことを示している。また、熱圧成形したファイバーボードを精粉し、セルロースの重合度、ホロセルロースおよびその 5% NaOH 可溶ヘミセルロースの変化、1% NaOH 可溶成分量の変化を調査し、セルロースの重合度は一般に加工条件が過酷になるにしたがって一方的に低下する。ホロセルロースおよびその 5% NaOH 可溶ヘミセルロースは、パルプフリーネスの低下、マット水分および熱圧圧力の増加に従って、いずれも減少がみられるが、熱圧温度の上昇および熱圧時間の増加によって、5% NaOH 可溶ヘミセルロースがいったん減少したのち、ふたたびやや増加する傾向が見られることを示している。1% NaOH 可溶成分量は、ファイバーマット水分の増加、パルプフリーネスの低下、熱圧温度および圧力の増加に比例して増大し、熱圧時間が 10 分間を超えると減少するが、その主成分は糖類の分解物と考えられ、有機酸の生成量と密接な関係があることを示している。

既往の研究よりバイオコークスは実用段階にあると考えられるが、成形時の物理・化学的变化は把握されていない。バイオコークスが持続的に発展するためには、これらの知見を得て、論理的な技術・生産体制を確立することが大きな課題である。また図 1-3 にバイオマスの変換技術のうち固形物を生産する際の処理温度と処理圧力の概略図を示す。既往研究で化学的解析は、熱圧圧力は 5MPa 程度で実施しており、バイオコークスの成形圧力 20MPa 前後、成形温度 160℃ 前後の成形条件でバイオマスの化学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。

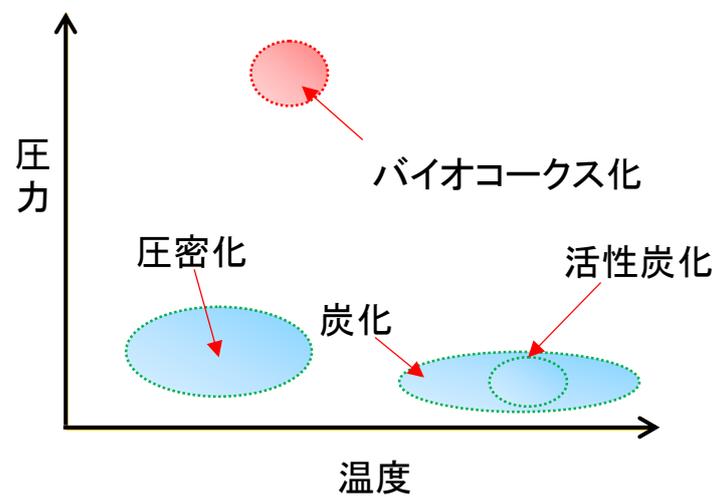


図 1-3 バイオマス変換技術（固形物）の処理温度と処理圧力の概略

1.3 研究目的

本研究は、論理的な技術・生産体制を確立するため、バイオマスの代表として木材を原料とし、バイオコークスの物性と主要組成成分の変化との関係を調査すること、簡易的な品質管理の検討を目的としている。

本論文は以下のように構成されている。

第1章 緒論

本論文の背景とその位置付け、研究目的について述べる。

第2章 成形温度の異なる木質バイオコークスの物性

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た。具体的には、バイオコークスの成形条件は、原料等の違い、成形温度および成形圧力がある。そこで、原料として、針葉樹のスギと広葉樹のブナを選定、各成形温度でバイオコークスを製造し、見掛密度および圧縮強度を調査することで、最適な成形温度を選定した。

第3章 初期含水率の異なる木質バイオコークスの物性

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、見掛密度および圧縮強度を調査し、初期含水率の物性への影響を調査した。

第4章 成形圧力の異なる木質バイオコークスの物性

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，見掛密度および圧縮強度を調査し，成形圧力の物性への影響を調査した。また，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。

第 5 章 成形圧力の異なるバイオコークスの化学的变化

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。具体的には，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，圧縮強度に影響を与える成分について検討をした。

第 6 章は総括である。

第2章 成形温度の異なる木質バイオコークスの物性

2.1 目的及び範囲

製鉄用燃料の代替燃料となるバイオコークスは、高強度に加え、高密度・高発熱量である必要がある。例えば、木炭は石炭コークスと比較して総発熱量は同等であるが、見掛密度は2~4割であるため、石炭コークスと同等の発熱量を木炭で得るには体積比で2倍以上投入する必要がある。

一方、バイオコークスはゼロ・エミッション燃料であり、熱分解が発生しない成形条件で成形するため、総発熱量は原料と同じという特性があり、木質の場合、総発熱量は乾重量で20MJ/kg²⁶⁾である。石炭コークスの総発熱量は約27MJ/kg²⁷⁾であるため、バイオコークスで、石炭コークスと同等の発熱量を得るには、重量換算で約1.4倍投入量を増やす必要がある。しかし、実際の生産ラインにおいて、バイオコークス代替による追加設備等の影響を最小限に抑えるためには、単位体積当たりの発熱量を増やすことが重要となる。投入体積量増加を抑え、溶解炉への充填の煩雑さを防ぐためには、より高密度・高硬度・高発熱量のバイオコークスを製造する必要がある。

そこで、本章では各成形温度で製造し、見掛密度と圧縮強度の測定を行い、最適な成形条件について検討を行った。

2.2 実験方法

2.2.1 供試材料

原料は青森県産のスギ(*Cryptomeria japonica*)とブナ(*Fagus crenata Blime*)を用いた。図 2-1 に供試材料の調整方法を示す。供試材料の調整は、バイオコークス製造設備の前処理工程を前提に次のように行った。

バイオマスを熱分解させることなく、熱風で効率よく乾燥させるためには、乾燥前の粒度が重要であり、粒度が粗い場合、バイオマス中心部の温度が上がらないため水分が蒸発しにくく、反対に粒度が細かいと熱風によって原料が流され、歩留まりが低下する恐れがある。

バイオコークス製造設備は、粗粉碎、乾燥、粉碎・分級、水分調整の各工程を経ることを想定している。粗粉碎工程として、各樹種の原木をチップパーで粉碎することを想定し、心材を目開き 50mm 程度を通過する程度にチップパーで粗粉碎した。次に、乾燥工程で、ロータリードライヤーで乾燥すると仮定し、105℃の恒温器(ヤマト科学株式会社、定温乾燥機 DX302)にて 24 時間乾燥した。続いて、粉碎・分級工程として、ローラーミルで粉碎することを想定し、ミル(大阪ケミカル株式会社、ワンダーフラッシュミル D3V-10)で粉碎した。粉碎後目開き 2mm のふるいにかけて、粒径 2mm 以下に揃えた。その際、歩留まりを良くするため、分級にて 2mm 以上となったものは再度、ミルで粉碎、分級を行い、粒度 2mm 以下となるよう繰り返した。分級完了後、攪拌機で水分調整することを想定し、かき混ぜながら霧吹きを用いて、湿質量基準で任意の含水率となるよう水分を含ませ、12 時間以上放置することで均質化を図り、供試材料とした。

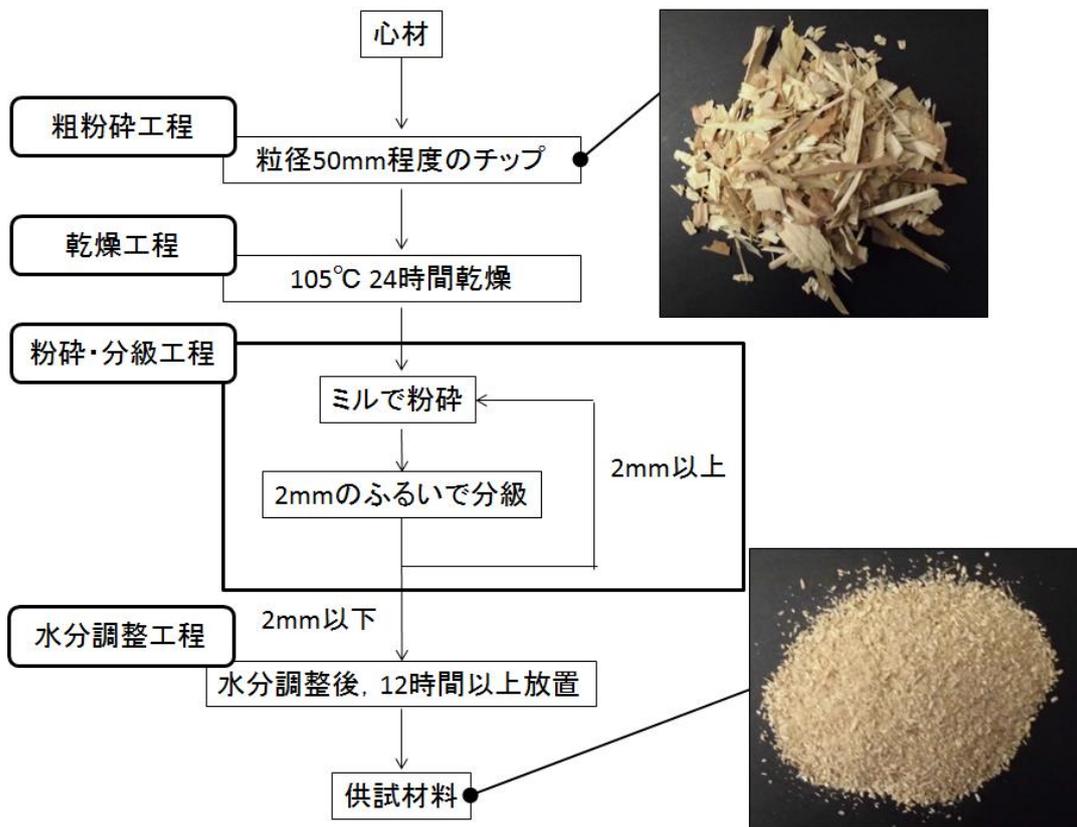


図 2-1 供試材料調整方法

2.2.2 バイオコークスの成形方法

図 2-2 にバイオコークス成形装置の写真，図 2-3 にバイオコークス成形工程の概略を示す。本試験装置の主要部分は油圧プレス機，シリンダー，ピストン，電气管状炉（アサヒ理化製作所，ARF-50KC），温度コントローラ（アサヒ理化製作所，AMF-N）により構成されている。図 2-3 に示すようにともに内径 48mm のシリンダーと上下モールドで構成されており，水分が抜けにくい構造となっている。成形は，以下の工程にて行った。

充填工程は，下金型，放熱を減らすためのシリコンゴムと下受金型をセットしてあるシリンダー（内径 48mm×高さ 300mm）にバイオコークス原料を所定の投入量になるまで圧縮充填し，上金型と加圧用ピストンを装填，油圧プレスで設定圧力まで昇圧する。

加熱工程は，設定圧力を保持し，電气管状炉で設定温度まで加熱を行い，加熱圧密成形を行う。電气管状炉の温度制御は上金型に設けられた穴に挿入した熱電対をモニターして設定温度となるよう PID 制御により行う。

保温工程は，設定温度に到達した時点から 15 分間成形圧力と加熱温度を保持する。

冷却工程は，加圧状態を維持しながら扇風機を用いて空冷を行い，上金型をモニターしてある温度が約 25℃になるまで放冷する。

離形工程は，シリンダー内からバイオコークスを取り出す。

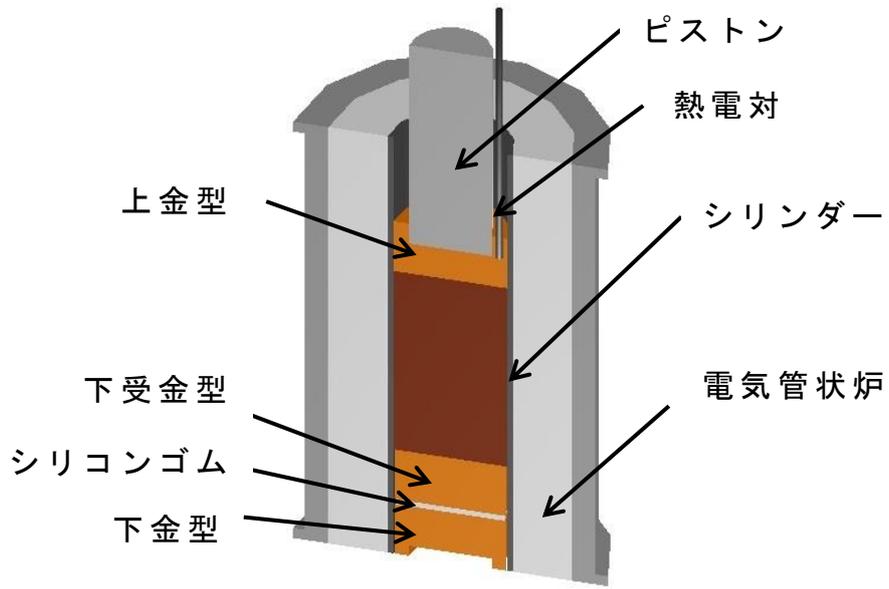
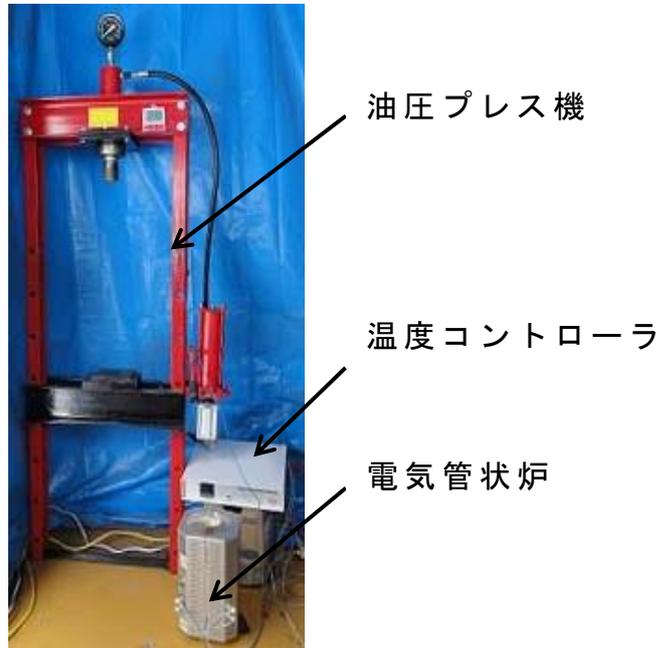


図 2-2 成形装置概略

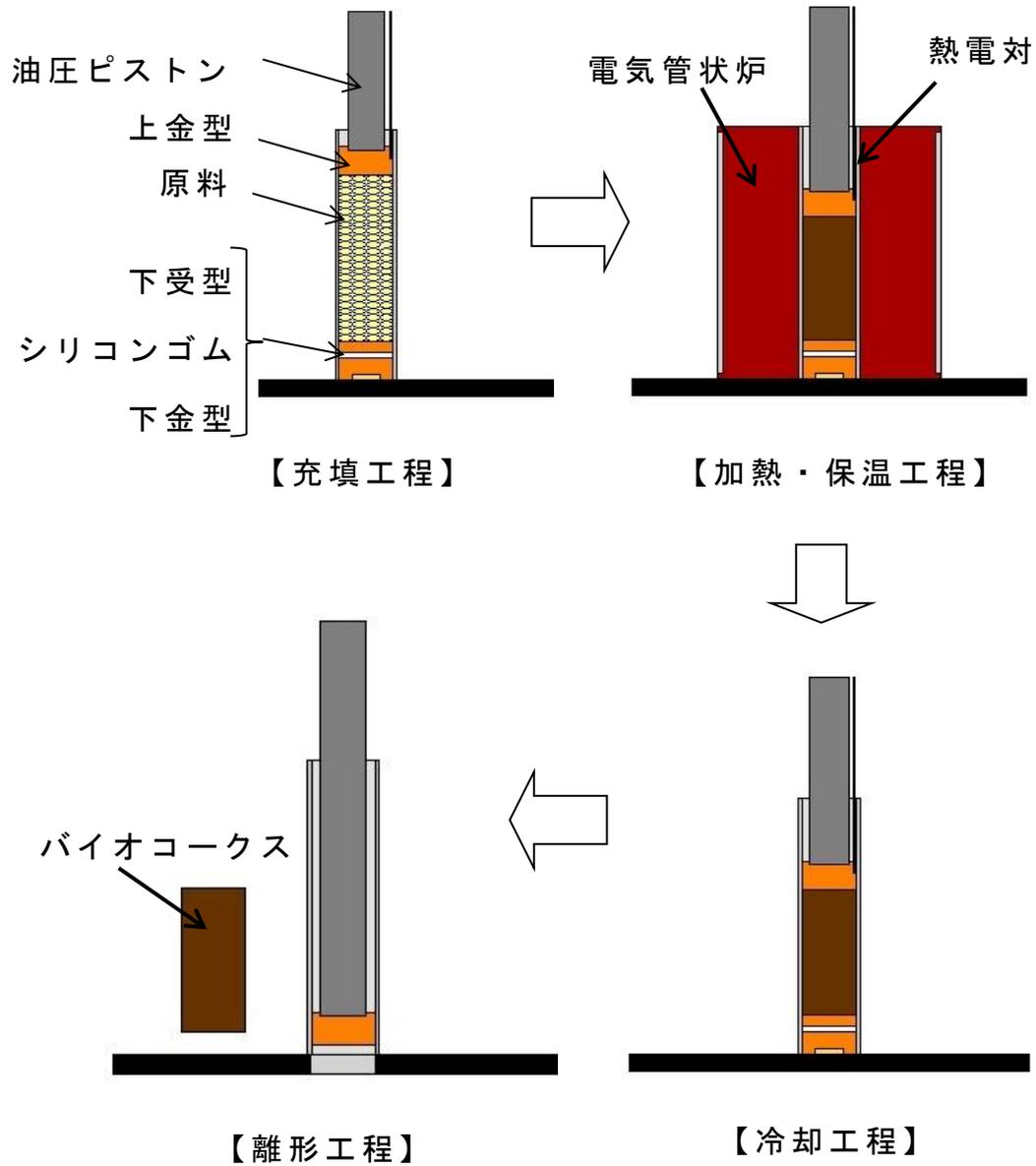


図 2-3 成形工程の概略

2.2.3 成形条件

表 2-1 に各成形温度で成形するバイオコークスの成形条件を示す。両樹種ともに原料の投入量は、成形品高さが直径の 2 倍(約 100mm)以上となるように 250g とした。初期含水率は 15%w.b. とし、成形圧力は 20MPa、保温時間を 15 分で実施した。成形温度は 100~180℃とした。

表 2-1 成形条件

原料	スギ					ブナ				
成形温度 (°C)	100	120	140	160	180	100	120	140	160	180
投入量 (g)						250				
成形圧力 (MPa)						20				
初期含水率 (%w.b.)						15				
保温時間 (min)						15				
粒度 (mm)						2.0以下				

2.2.4 収率

各温度設定で成形したバイオコークスにおいて、水蒸気やバイオマスからの揮発成分の揮散の有無を調査するため、収率を式(2-1)を用いて算出した。

$$\text{収率} = m_a / m_b \times 100 (\%) \cdots (2-1)$$

なお、式中の m_a は成形後重量 (g), m_b は成形前重量 (g) である。

2.2.5 見掛密度

成形品の見掛密度は式(2-2)を用いて算出した。

$$\text{見掛密度} = \frac{4m_a}{\pi d^2 h} \quad (\text{g/cm}^3) \cdots (2-2)$$

なお、式中の m_a は成形後重量 (g)、 h が成形品高さ (cm)、 d は直径 (cm) である。

2.2.6 圧縮試験

図 2-4、図 2-5 に圧縮試験の様子を示す。成形品の圧縮強度特性を調べるため、万能材料試験機 (JT トーシ株式会社, YU-500S) を用いた。円柱型の試験片を上面より載荷速度 5mm/min で荷重を付与し、圧縮試験を行い、圧縮量と圧縮力を測定した。

成形品の圧縮応力は式(2-3)を用いて算出した。

$$\text{圧縮応力} = \frac{4P}{\pi d^2} \quad (\text{MPa}) \cdots (2-3)$$

なお式中の d は試験前の直径 (mm)、 P が圧縮力 (N) である。

ここでは、破壊寸前に生じる最大公称応力を圧縮強度とし、考察を行う。

なお、圧縮試験実施の際は、試験片の飛散を防止するため、下部にはトレイ、周囲には金属製の囲いを用いている。



図 2-4 圧縮試験装置 全景

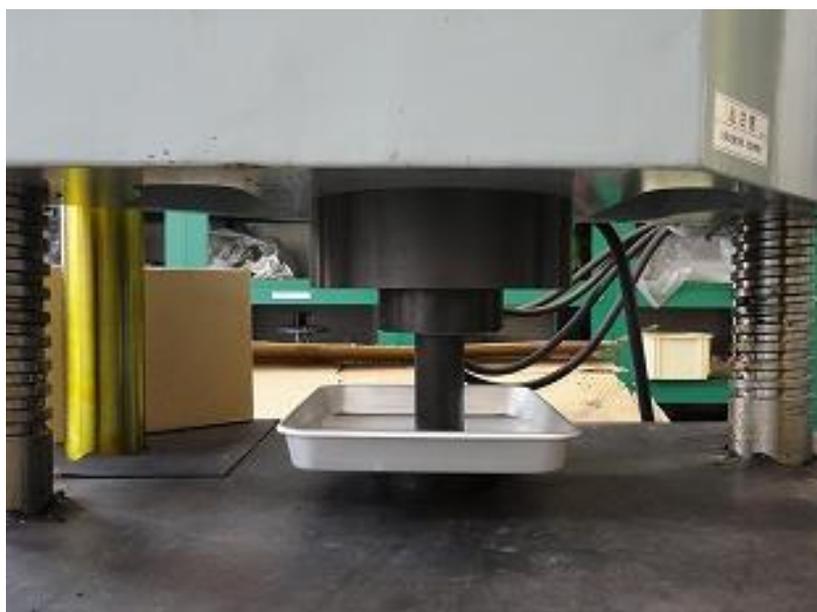


図 2-5 圧縮試験の様子

2.3 実験結果

2.3.1 バイオコークス成形品の外観確認

図 2-6 にスギ，図 2-7 にブナを原料に，各成形圧力で成形したバイオコークスの外観を示す。バイオコークスの側面・上面ともに成形温度が高くなるに従って黒っぽくなることが分かった。これより成形温度が高くなると，バイオコークス中の木材の化学変化等が大きくなると推察された。またスギとブナでは，外観に大きな違いは見られなかった。

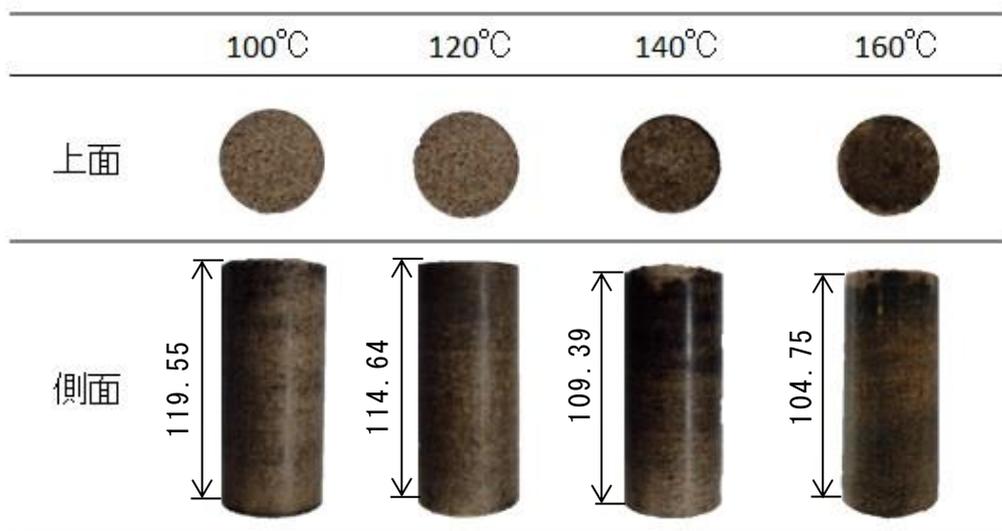


図 2-6 スギのバイオコークス外観

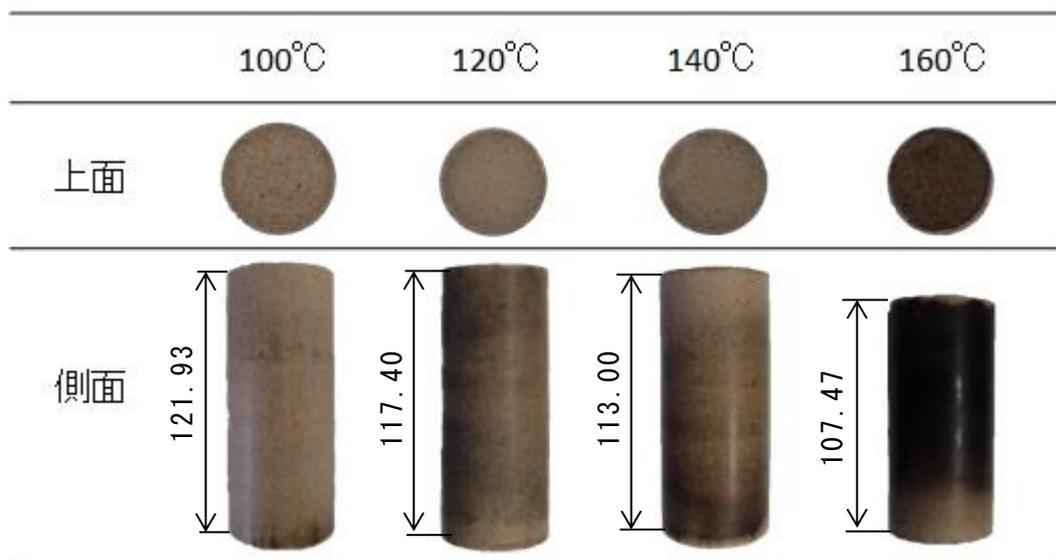


図 2-7 ブナのバイオコークス外観

2.3.2 収率

図 2-8 に各成形温度での収率を示す。試料数 6 で得られた収率を平均して収率を決定した。図中のエラーバーは得られた実測値の範囲である。図 2-8 より、スギ、ブナともに成形温度が高くなるに従って 1%程度の重量減少傾向を示すが、おおむね重量変化は生じていないことが分かった。

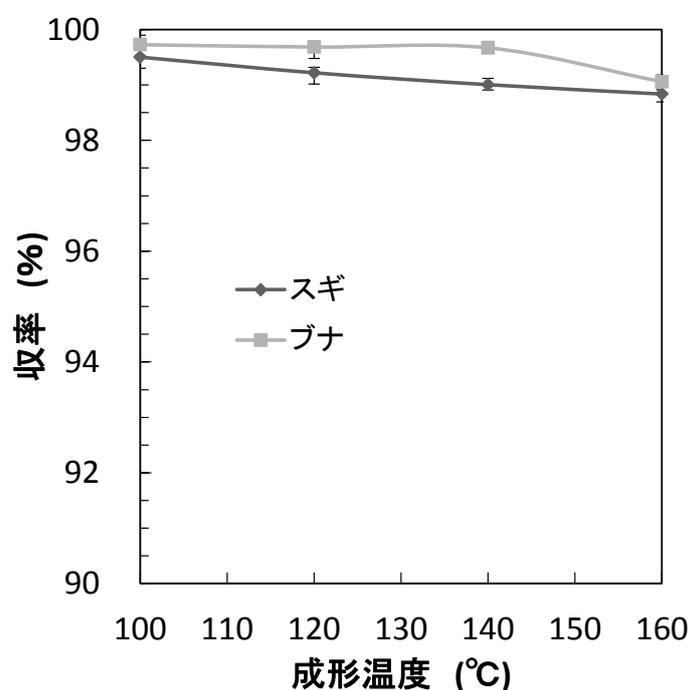


図 2-8 各成形温度での収率

このことから、160°C付近までバイオマスに含まれる初期自由水および加熱された水蒸気はシリンダー内に閉じ込められており、さらにバイオマスからの揮発成分は生じていないものと考えられる。また、成形温度 180°Cでは、両樹種ともシリンダー内に水蒸気もしくは揮発成分を保持できず、ガス成分が大気中に揮散したため、バイオコークスを成形するとはできなかった。

2.3.2 見掛密度測定

図 2-9 に各成形温度と見掛密度の関係を示す。試料数 6 で得られた見掛密度を平均して見掛密度を決定した。図中のエラーバーは得られた実測値の範囲である。図 2-9 より、スギおよびブナともに成形温度が高くなるに従って見掛密度は高くなり、約 1.3 g/cm^3 でほぼ一定となった。これは成形温度が高くなるに従って、内部の細孔が圧壊し、バイオコークス内の細孔空間はほとんど存在しなくなると推察され、木質バイオマスの真密度に漸近していると考えられた。樹種の違いに関して、成形温度 160°C では、スギとブナに 5% 有意差はないが、成形温度 $100\sim 140^\circ\text{C}$ ではスギとブナに 5% 有意差が存在した。これは、木質バイオマスの主要成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンのうち、ヘミセルロースとリグニンの量や化学構造の違いによる熱軟化温度の違いの差、または化学的変化の違いによるものと推察された。

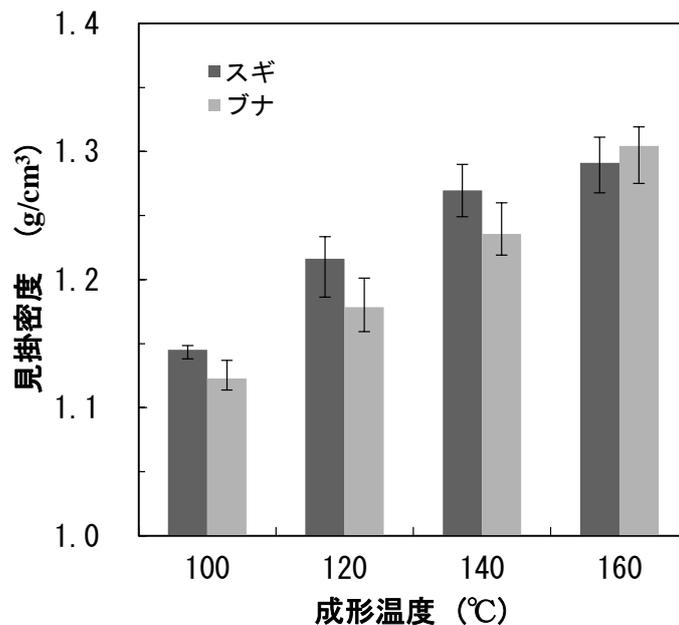


図 2-9 成形温度と見掛密度の関係

2.3.3 圧縮強度測定

図 2-10 にスギを，図 2-11 にブナを原料に用い，各成形温度で成形した試験片を圧縮試験した応力-ひずみ線図の代表例を，図 2-12 に圧縮試験後の外観を示す。両樹種とも成型温度が高くなるにつれ，弾性係数が高くなっていることが分かった。また，破壊の様子は，スギは成型温度 100～120℃，ブナは 100℃～140℃で側面全体にリュース帯の様なすべり線が見られた。成型温度 140～160℃のスギ，成型温度 160℃のブナでは，すべり線は側面の数か所のみに見受けられ，破壊時には，側面が剥がれる様な状態も見られた。この違いは，木質バイオマスの主要成分であるセルロース，ヘミセルロース，リグニンのうち，ヘミセルロースとリグニンの量や化学構造の違いによる熱軟化温度の違いの差，または化学的変化の違いの差によるものと推察された。

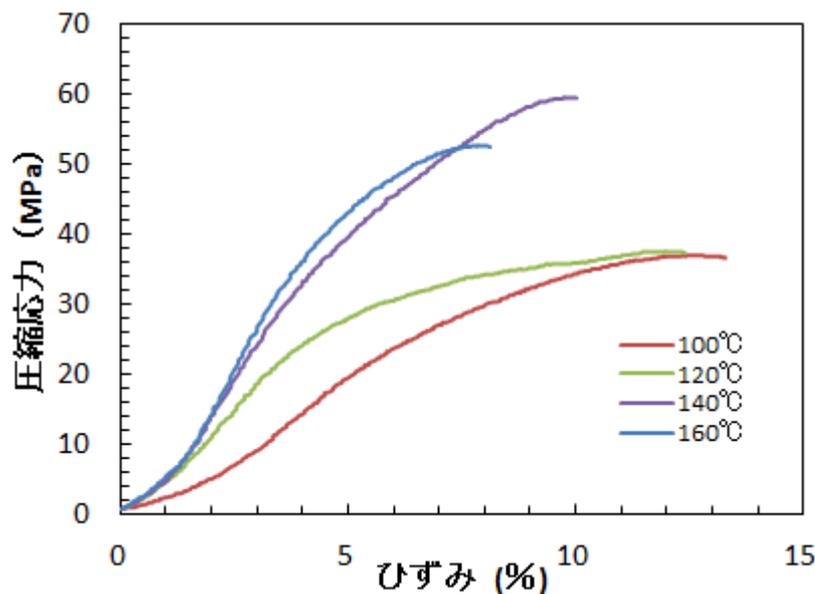


図 2-10 スギを原料にしたバイオコークスの応力-ひずみ線図

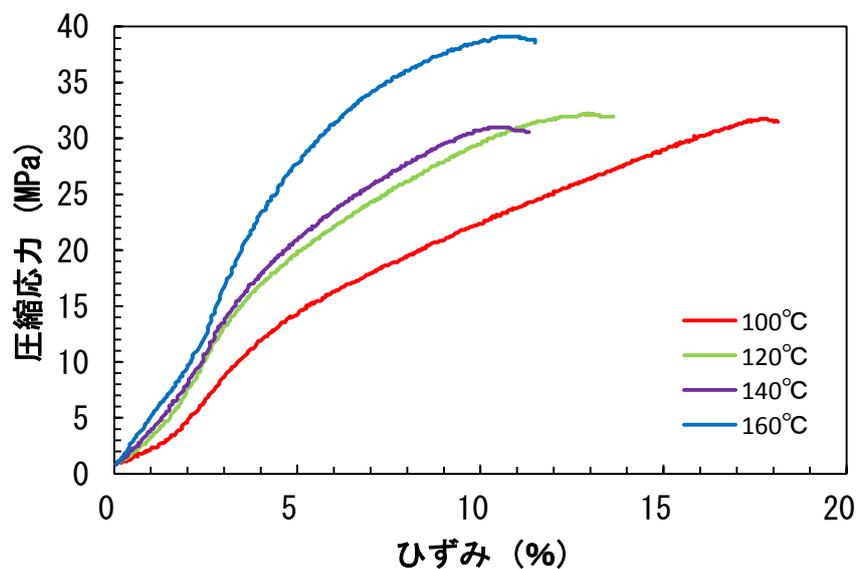


図 2-11 ブナを原料にしたバイオコークスの応力-ひずみ線図

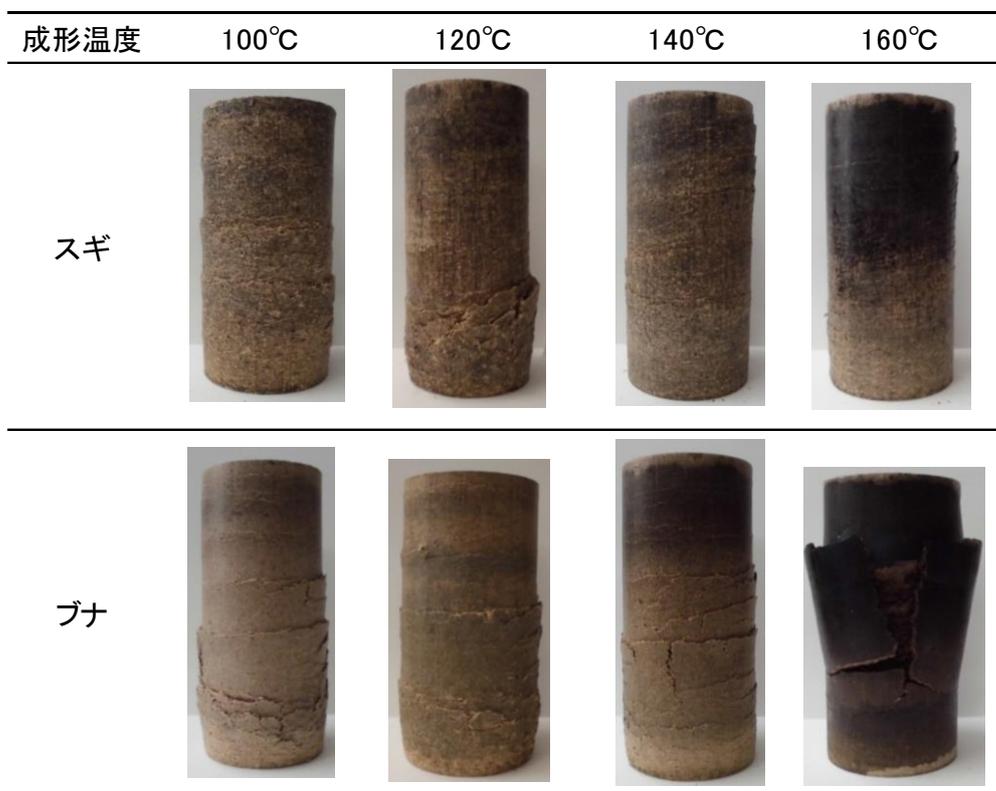


図 2-12 圧縮試験後のバイオコークス外観

図 2-13 に各成形温度における圧縮強度を示す。試料数 3 で得られた圧縮強度を平均して圧縮強度を決定し、図中のエラーバーは得られた実測値の範囲である。スギは成形温度 100, 120℃で、圧縮強度はほぼ一定で 5% 有意差はないが、140℃で圧縮強度の急激な上昇を示している。成形温度 160℃の圧縮強度は、成形温度 140℃の圧縮強度との差はなく、ほぼ一定であることが分かった。ブナは成形温度 100~140℃で、圧縮強度はほぼ一定であり、成形温度 160℃で圧縮強度の急激な上昇をしている。また、スギは成形温度 140, 160℃で、ブナは成形温度 160℃で、その他と比較してエラーバーも小さくなる。即ちそのばらつきも小さくなる傾向を示した。これは、前述した通り、木質バイオマスの主要成分のうち、ヘミセルロースとリグニンの量や化学構造の違いによる熱軟化温度の違いの差であると推察された。

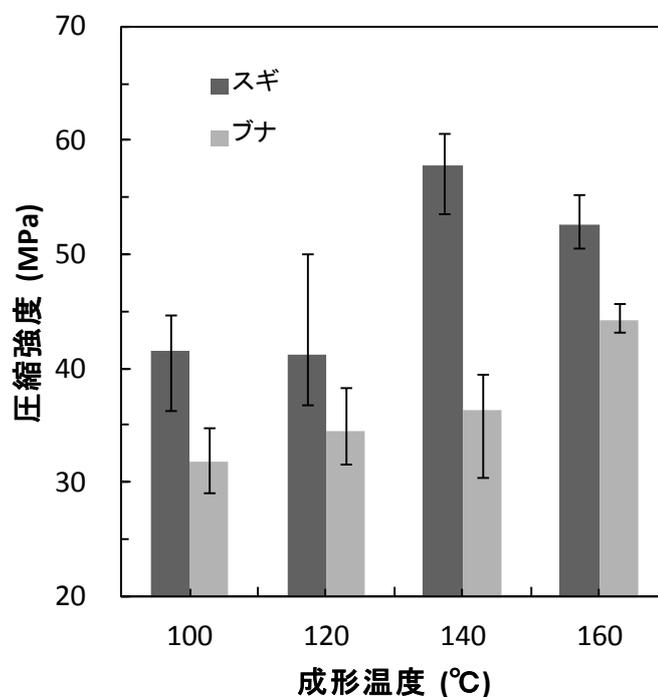


図 2-13 成形温度と圧縮強度の関係

2.4 考察

図 2-14 に各成形温度で成形したバイオコークスの見掛密度と圧縮強度との関係を示す。図中の数字は成形温度を示している。

製鉄用バイオコークスは、高強度・高密度である必要があり、スギは成形温度 140℃以上、ブナは成形温度 160℃以上で良好であることが分かった。これは、前述した通り、木質バイオマスの主要成分のうち、ヘミセルロースとリグニンの量や化学構造の違い、熱軟化温度の違いの差であると推察された。

木材組成成分の軟化点は、絶乾状態でセルロースは 200～250℃、ヘミセルロースは 180℃付近、リグニンは 150℃付近にある。しかし、水分によって、ヘミセルロースとリグニンは顕著に低下し、湿潤時の軟化点は、ヘミセルロースは 20℃、リグニンは 80℃となる。今回の初期含水率は 15% w. b. であり、文献によるとヘミセルロースは 120℃付近、リグニンは 80℃付近に軟化点が存在するが、実際には木材は天然有機高分子であるため、3要素が複合しており、熱軟化の起こり方は比較的鈍いことが知られている²⁸⁾。

今回の試験では、スギは成形温度 120℃未満、ブナは成形温度 140℃未満では、リグニンのみ熱軟化温度に達しており、リグニンの溶解・再固化による溶着のみであるため、圧縮強度は比較的低くなってたと推察される。一方、成形温度がスギは 140℃以上、ブナは 160℃以上に達することで、ヘミセルロースは熱軟化温度に達し、ヘミセルロースの軟化・化学的構造の変化などにより圧縮強度は上昇すると推察される。

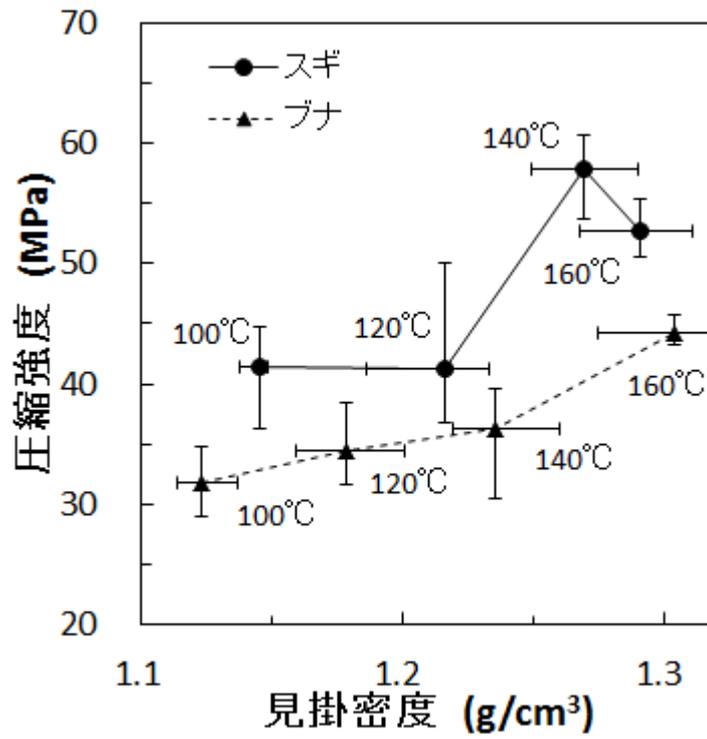


図 2-14 成形温度の違いによる見掛密度と圧縮強度の関係

2.5 まとめ

針葉樹のスギと広葉樹のブナを用い、成形温度による品質への影響を調査するため、成形品の見掛密度および圧縮試験を比較検討した結果、以下の知見を得た。

- (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温度に由来する。

第3章 初期含水率の異なる木質バイオコークスの物性

3.1 目的及び範囲

バイオコークスは、バイオマス中の主要構成成分のうち、ヘミセルロースとリグニンの熱軟化温度と化学的構造の変化により、高密度・高強度を有していることが第2章の結果より推察された。バイオコークスの成形条件のうち、ヘミセルロースとリグニンの熱軟化温度に影響を与える因子として初期含水率が挙げられる。両組成成分とも、初期含水率が増加するにつれ、熱軟化温度が低下し、圧密化が容易に進行する可能性がある。しかし、初期含水率の増加は、単位体積あたりの発熱量を減少させる恐れがあり、慎重な検討が必要である。投入体積量増加を抑え、溶解炉への充填の煩雑さを防ぐためには、より高密度・高硬度・高発熱量のバイオコークスを製造する必要がある。

そこで、本章では各初期含水率でバイオコークスを製造し、見掛密度と圧縮強度の測定を行い、最適な成形条件について検討を行った。

3.2 実験方法

3.2.1 供試材料

バイオコークス製造に用いた材料は 2.2.1 と同一であるので省略する。

3.2.2 バイオコークスの成形方法

バイオコークス製造に用いた成形装置，成形工程は 2.2.2 と同一であるので省略する。

3.2.3 成形条件

表 3-1 に各成形圧力で成形するバイオコークスの成形条件を示す。両樹種ともに供試材料の投入量は，成形品高さが直径の約 2 倍（約 100mm）になるよう 250g とした。成形圧力は 20MPa，成形温度は第 2 章の結果から両樹種とも 160℃とし，保温時間を 15 分とした。初期含水率は 5～24% w. b. で成形した。

表 3-1 成形条件

原料	スギ					ブナ				
成形温度 (°C)	160									
投入量 (g)	250									
成形圧力 (MPa)	20									
初期含水率 (%w.b.)	5	10	15	20	24	5	10	15	20	24
保温時間 (min)	15									
粒度 (mm)	2.0以下									

3.2.4 収率

収率の測定は 2.2.4 と同様であるため省略する。

3.2.5 バイオコークス成形後のバイオマス成分の収率

成型品の重量を測定後，成型品を 105℃の恒温器（ヤマト科学株式会社，定温乾燥機 DX302）に入れ，6 時間毎に重量を測定し重量変化が 0.5% 以下になった重量を全乾重量として求めた。また，成型前の含水率を基に成型前のバイオマス成分の重量を求め，この成形前後のバイオマス成分の比をバイオマス成分の収率とし，式 (3-1) を用いて算出した。

$$\text{バイオマス成分の収率} = \frac{m_c}{m_b / (100 - u)} \quad (\%) \cdots (3-1)$$

なお，式中の m_b は成形前重量， u が初期含水率， m_c は成型品全乾重量である。

3.2.6 見掛密度

見掛密度の測定は，2.2.6 と同様であるため省略する。

3.2.7 圧縮試験

成型品の圧縮強度特性を調べる手法は，2.2.7 と同様であるため省略する。

3.3 実験結果および考察

3.3.1 バイオコークス成形品外観確認

図 3-1 にスギ，図 3-2 にブナを原料に，各初期含水率で成形したバイオコークスの外観を示す。バイオコークスの上面・側面ともに初期含水率が高くなるに従って黒っぽくなることが分かった。これは初期含水率が高くなると，バイオコークス中の木材の化学変化等が進むためと推察された。ただし，両樹種とも初期含水率 24% w. b. では離形直後に成形品表面に水分が付着しており，表面にひび割れも認められた。

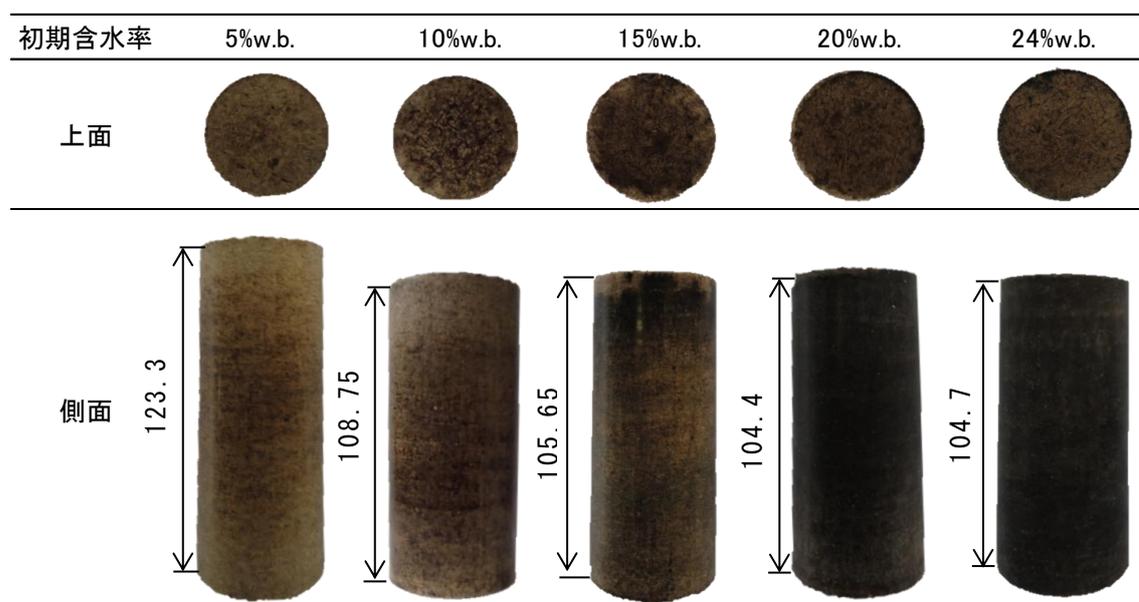


図 3-1 スギを原料としたバイオコークスの外観

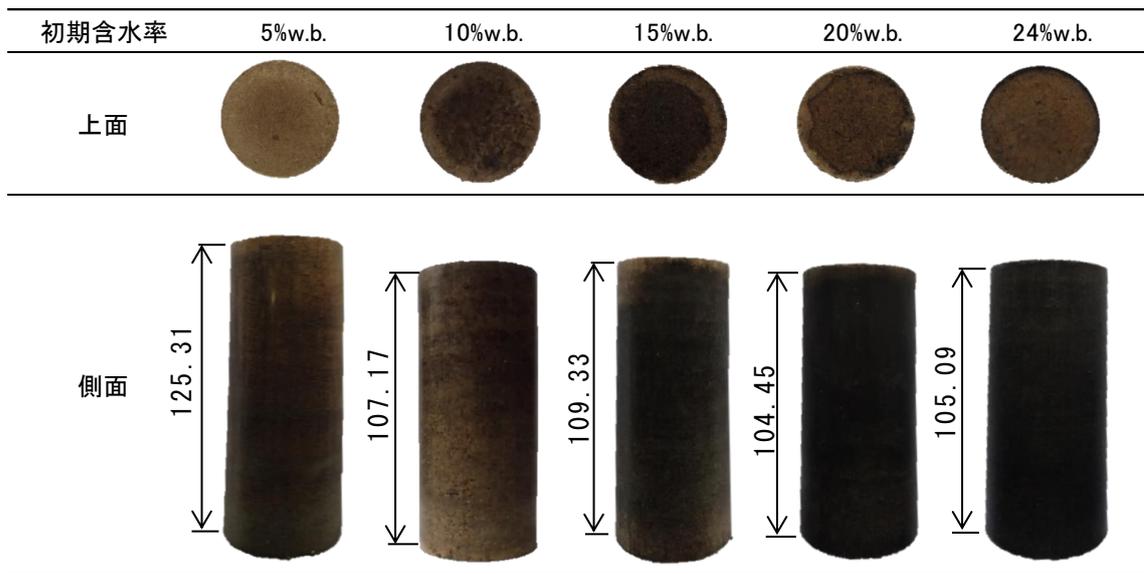


図 3-2 ブナを原料としたバイオコークスの外観

3.3.2 収率

図 3-3 に各初期含水率での収率を示す。初期含水率 5% w. b. ~ 20% w. b. は試料数 6 で得られた収率の平均で求め、初期含水率 24% w. b. は試料数 1 で参考値として求めた。また、図 3-4 に各初期含水率でのバイオマス成分の収率を示す。

図 3-3 より、収率はスギ、ブナともに初期含水率が高くなるに従って重量減少傾向があり、初期含水率 5% w. b. ~ 20% w. b. は約 1% の重量減少であるが、初期含水率 24% w. b. では、約 5% 重量減少した。また、図 3-4 よりバイオコークス成形前後ではバイオマス成分の重量は減少していないことが分かった。このことから、初期含水率 20% w. b. まではバイオマスに含まれる水分および加熱された水蒸気はシリンダー内に閉じ込められており、さらにバイオマスからの揮発成分は生じないと推察された。一方、初期含水率 24% w. b. では、バイオマスからの揮発成分は生じていないが、加熱成形中に水蒸気が生じ、シリンダー内に保持できず、水分が大気中に揮散したものと推察された。

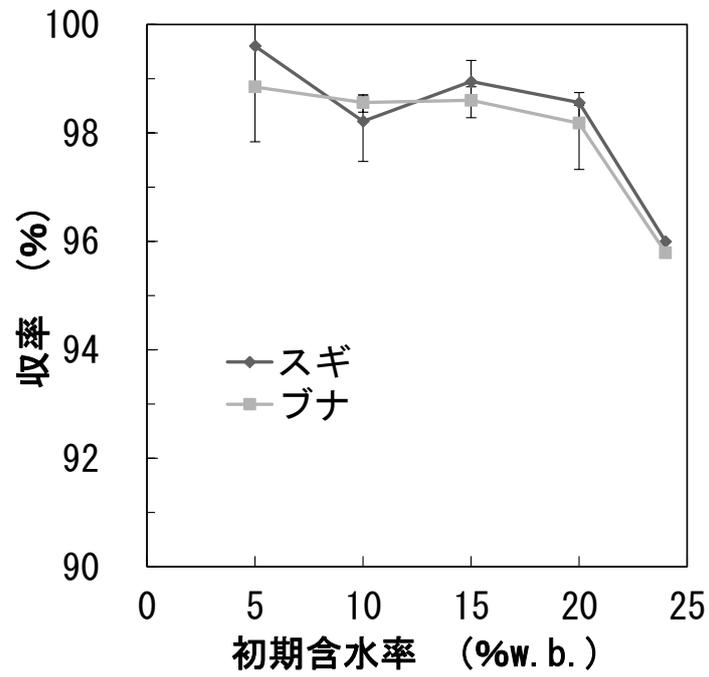


図 3-3 各初期含水率での収率

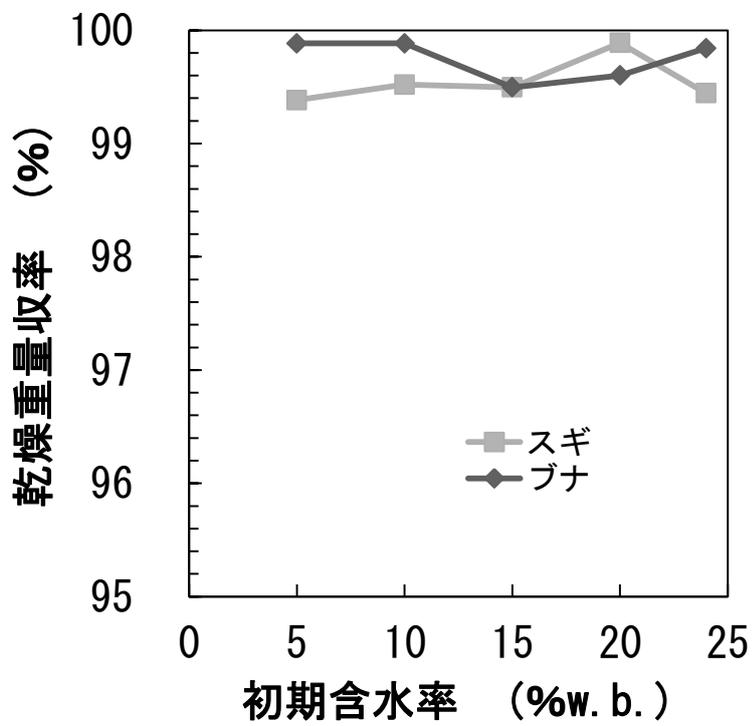


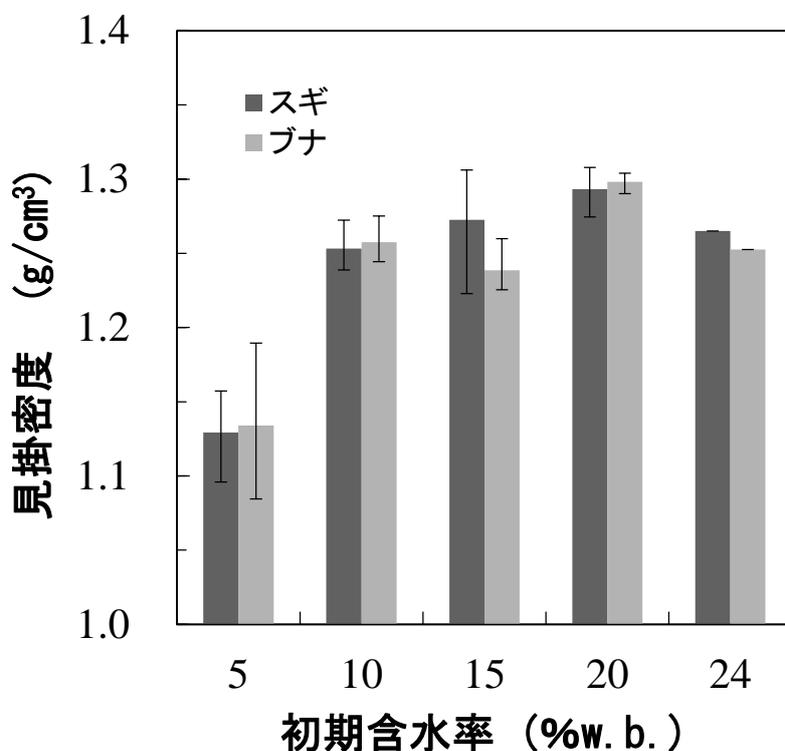
図 3-4 各初期含水率でのバイオマス成分の収率

3.3.2 見掛密度測定

図 3-5 に各初期含水率と見掛密度の関係を示す。初期含水率 5～20% w. b. は、試料数 3 で得られた見掛密度を平均して見掛密度を決定し、初期含水率 24% w. b. は試料数 1 で参考値として求めた。図中のエラーバーは得られた実測値である。

図 3-5 より、スギおよびブナともに初期含水率が高くなるに従って見掛密度は高くなり、初期含水率 20% w. b. で約 1.3 g/cm^3 の値となった。しかし初期含水率 24% w. b. では、見掛密度は約 1.2 g/cm^3 となり、初期含水率 20% w. b. と比べ低下することが分かった。これは、初期含水率 5% w. b. では、主要組成成分のうちヘミセルロースとリグニンの熱軟化温度はそれぞれ約 160°C と約 100°C である。含水率、見掛密度とも低いためシリンダー側面からの熱が中心部まで熱伝導しにくく、リグニンは熱軟化温度に達しているが、ヘミセルロースは熱軟化温度に達していない部分もあるため、圧密化が難しくなったものと推察される。次に、初期含水率 10% w. b. から 20% w. b. の範囲では、初期含水率 5% w. b. と比べ熱伝導が良くなること、ヘミセルロースとリグニンの熱軟化温度が低下することで両成分の熱軟化および化学的構造の変化などにより圧密化が促進されることで、細孔を圧壊、見掛密度は約 1.3 g/cm^3 となり木質バイオマスの真密度に漸近すると考えられた。一方、初期含水率 24% w. b. では、ヘミセルロースとリグニン共に熱軟化温度に達しているため、両成分の熱軟化および化学的構造の変化などにより圧密化は進み、細孔を圧壊する。しかし木材の繊維飽和点は含水率 22% w. b. 程度であり²⁹⁾、自由水となっていた水分が圧密化を阻害し、成形品に亀裂等を発生させるため、見掛密度は低下したものと考えられた。

樹種の違いは、各初期含水率でスギとブナに有意な差は確認されなかった。



3.3.3 圧縮強度

図 3-6 にスギを原料に、図 3-7 にブナを原料に用い、各初期含水率で成形した試験片を圧縮試験した応力-ひずみ線図の代表例を、図 3-8 に圧縮試験後の外観を示す。スギは初期含水率 15%w. b. まで、ブナは初期含水率 20%w. b. までは、初期含水率が増加するにつれ、弾性係数が高くなっていくが、それ以降は、初期含水率が増加するにつれ弾性係数は小さくなる結果となった。また、破壊の様子は、スギ・ブナともに、初期含水率 5~10%w. b. で側面全体にリューダース帯の様なすべり線が見られる。しかし、初期含水率 15~20%w. b.

では、すべり線は側面の数か所のみに見られ、破壊時には、側面が剥がれる様な状態も見られた。初期含水率 24%w. b. では、圧縮時に内部から水分が絞り出されており、側面全体にリューダース帯の様なすべり線が見られる。

これは、初期含水率の違いによって、ヘミセルロースとリグニンの熱軟化および化学的構造の変化などが異なるためと推察される。

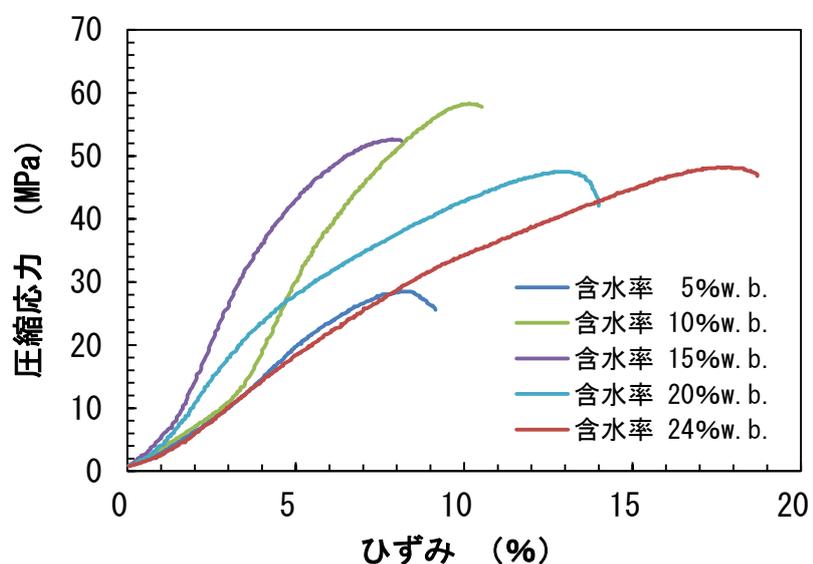


図 3-6 スギを原料にしたバイオコークスの応力-ひずみ線図

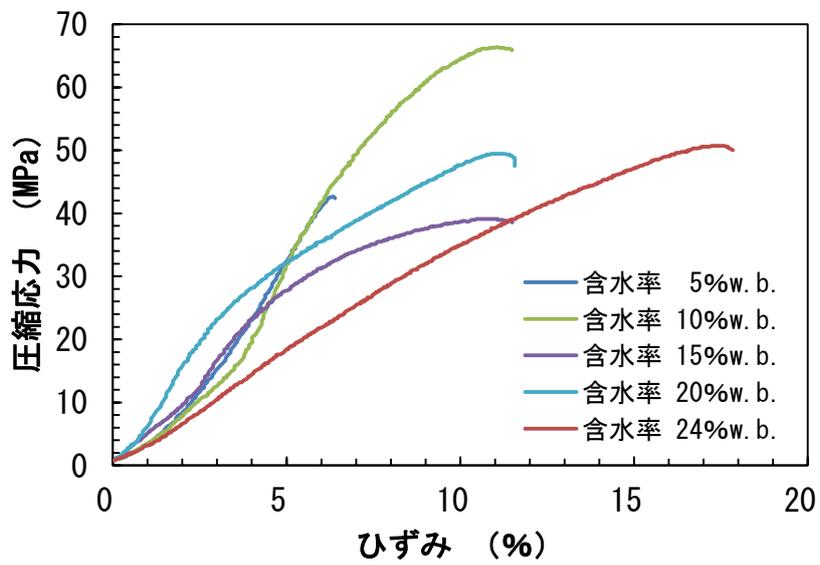


図 3-7 プナを原料にしたバイオコークスの応力-ひずみ線図

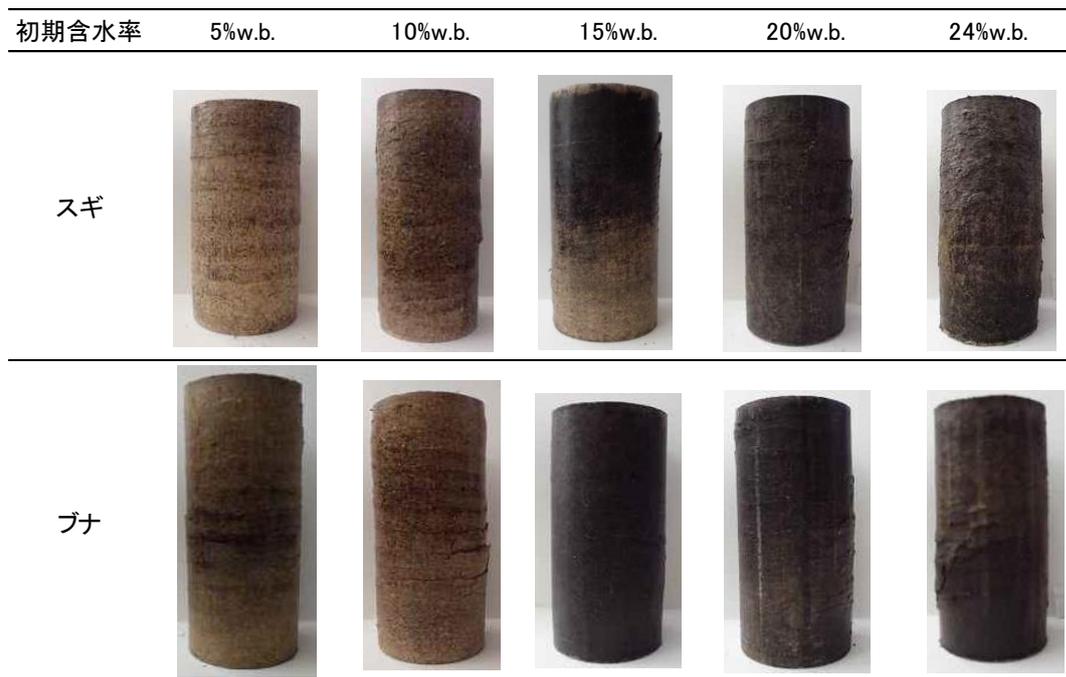


図 3-8 圧縮試験後のバイオコークス外観

図 3-9 に各初期含水率で成形したバイオコークスの圧縮強度を、また成形品の成形条件と物性との関係を検討するために、図 3-10 に成形後の圧縮強度と見掛密度との相関分布に初期含水率順に曲線を描いた図を示す。初期含水率 5% w. b. ~ 20% w. b. は試料数 3 で得られた圧縮強度を平均して圧縮強度を決定し、初期含水率 24% w. b. は試料数 1 で参考値として求めた。図中のエラーバーは得られた実測値である。

圧縮強度約 20MPa の圧縮強度を示す石炭コークスに対して、両樹種とも初期含水率 10% w. b. で圧縮強度は最大値を有し、石炭コークスと比べ約 3 倍の強度を有している。他の初期含水率の成形品でも石炭コークスと比べ 1~2 倍の強度を有している。しかし、両樹種ともに初期含水率 5% w. b. は、ばらつきが大きく、安定した生産体制の確立から不適當である結果となった。

初期含水率 5% w. b. における圧縮強度は、見掛密度が低くまた、含水率も低いため、バイオコークス成形時の熱伝導率も小さいため、木質バイオマスの主要成分のうち、ヘミセルロースとリグニンの熱軟化温度の違いにより、化学的変化のばらつきが大きいことが原因であると推察される。初期含水率が高くなるにしたがって、見掛密度・含水率が高くなるため、熱伝導率は高くなり、化学的変化のばらつきが小さくなるため、圧縮強度のばらつきは小さくなると推察される。また、初期含水率 10% w. b. ~ 20% w. b. の圧縮強度の違いは、各初期含水率で樹種による見掛密度の違いはないため、化学的構造の変化などが異なるためと推察される。

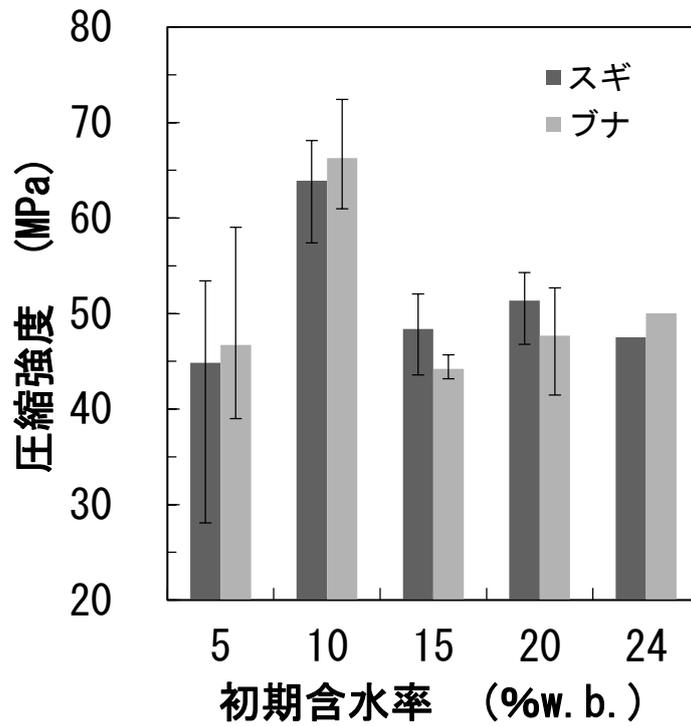


図 3-9 初期含水率と圧縮強度の関係

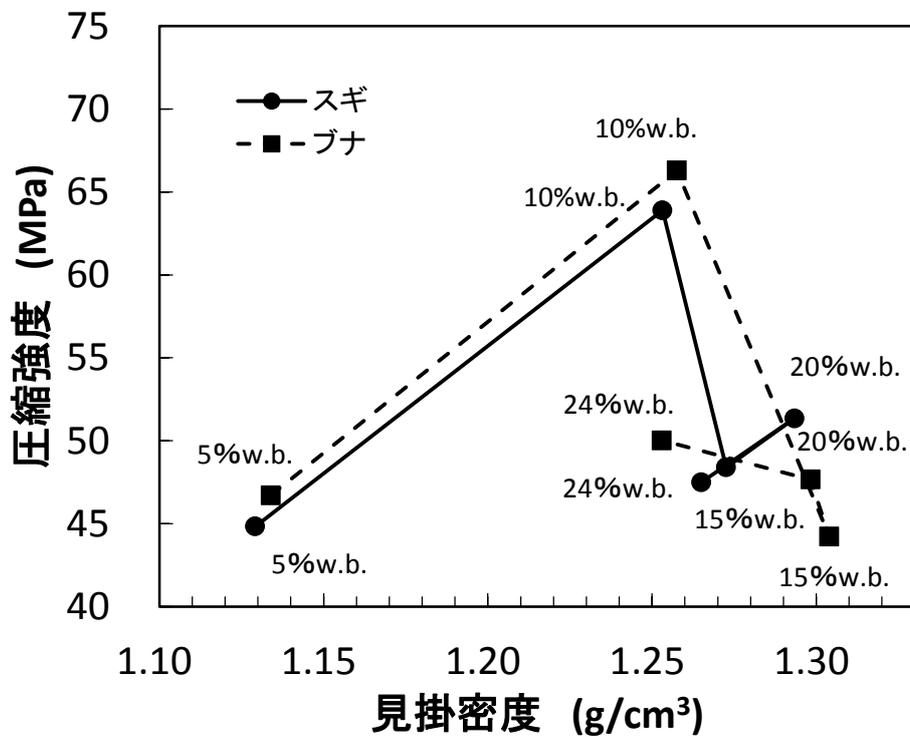


図 3-10 初期含水率の違いによる見掛密度と圧縮強度の関係

3.3.4 総発熱量

総発熱量は、含水率が増加するに従い、低下する。製造ラインへの影響を少なくするためには、単位体積あたりの総発熱量を検討する必要がある。これまでの各初期含水率で成形したバイオコークスの成形後の含水率と見掛密度の結果から、計測値の平均を基に、単位体積あたりの総発熱量を求めた結果を表 3-2 に示す。単位体積あたりの総発熱量は、初期含水率 10% w. b. が良好であり、両樹種とも約 23kJ/cm³ である。石炭コークスの総発熱量 27MJ/kg, 見掛密度 1.1g/cm³ とすると、石炭コークスの単位体積あたりの総発熱量は約 30kJ/cm³ であり、石炭コークスからバイオコークスへ代替する場合の投入量の増加は初期含水率 10% w. b. では体積比で約 1.3 倍であり、初期含水率 20% w. b. では約 1.4 倍必要となる。

原料	スギ					ブナ				
	5	10	15	20	24	5	10	15	20	24
初期含水率 (%w.b.)	5	10	15	20	24	5	10	15	20	24
総発熱量 (kJ/g)	15.2	14.4	13.6	12.8	12.2	15.2	14.4	13.6	12.8	12.2
見掛密度(g/cm ³)	1.13	1.25	1.27	1.29	1.18	1.13	1.26	1.24	1.30	1.15
総発熱量 (kJ/cm ³)	17.2	18.0	17.3	16.5	14.3	17.2	18.2	16.9	16.6	14.0

表 3-2 初期含水率の違いによる総発熱量

3.4 まとめ

針葉樹のスギと広葉樹のブナを用い、初期含水率による品質への影響を調査するため、成型温度 160°C、成形圧力 20MPa でバイオコークスを成形し、成形品の見掛密度および圧縮試験を比較検討した結果、以下の知見を得た。

- (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% w. b. で最大となるが、初期含水率 24% w. b. 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% w. b. 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% w. b. 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% w. b. 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組成成分の化学的変化の影響を受ける。

第4章 成形圧力の異なる木質バイオコークスの物性

4.1 目的及び範囲

第2章ではバイオコークスの成形条件のうち成形温度、第3章では初期含水率に着目し、物性について検討を行った。その結果、バイオコークスの物性のうち、見掛密度は、バイオマス構成成分のヘミセルロースとリグニンの熱軟化温度の影響を受けること、初期含水率がバイオマスの細胞壁の分子構造と結合する結合水以上の水分を含有すると、燃焼特性に影響を与えるひび割れが発生し、見掛密度も低下することが示唆された。圧縮強度は、バイオコークスの見掛密度や含水率により、成形時、バイオコークスの熱伝導が変化し、組成成分の化学的変化が異なること、もしくはばらつきが発生することにより影響を受けることが示唆された。また製鉄用バイオコークスに必要な物性である高発熱量となる初期含水率の検討を含め、生産するのに適正な初期含水率の選定を行った。

そこで、本章ではスギとブナを原料にバイオコークスを各成形圧力で製造し、見掛密度、圧縮強度の測定を行い、最適な成形圧力について検討を行った。また、バイオコークス成形時の熱伝導の変化に着目し、中心からの距離別にブリネル硬さを測定、バイオコークスの物性とブリネル硬さについて、実験的調査を行なった。

4.2 実験方法

4.2.1 供試材料

バイオコークス製造に用いた材料は 2.2.1 と同一であるので省略する。

4.2.2 バイオコークスの成形方法

バイオコークス製造に用いた成形装置，成形工程は 2.2.2 と同一であるので省略する。

4.2.3 成形条件

表 4-1 に各成形圧力で成形するバイオコークスの成形条件を示す。成形温度は第 2 章の結果から両樹種とも 160℃とし，初期含水率は第 3 章の結果から 15%w.b.，保温時間を 15 分とした。成形圧力は 10～40MPa で 10MPa ごとに成形した。供試材料の投入量は，成形品高さが直径の約 2 倍（約 100mm）になるよう，成形圧力 10MPa では 200g，20MPa 以上では，250g 投入した。

表 4-1 成形条件

原料	スギ				ブナ			
成形温度 (°C)	160							
投入量 (g)	200	250			200	250		
成形圧力 (MPa)	10	20	30	40	10	20	30	40
初期含水率 (%w.b.)	15							
保温時間 (min)	15							
粒度 (mm)	2.0以下							

4.2.4 収率

収率の測定は 2.2.4 と同様であるため省略する。

4.2.5 見掛密度

見掛密度の測定は、2.2.5 と同様であるため省略する。

4.2.6 圧縮試験

成形品の圧縮強度特性を調べる手法は、2.2.6 と同様であるため省略する。

成形品の圧縮強度は 2.2.6 に示した式 (2-3) を用いて算出した。

4.2.7 硬度試験

図 4-1 に評価に用いたブリネル硬さ試験装置の概略、図 4-2 に測定個所の概略を示した。通常のブリネル硬さは、鋼球を押付けてできた圧痕の面積から算出する。しかし、試料が弾性をもつため、JIS Z 2101 に規定された木材の硬さ試験法³⁰⁾を参考にして、一定荷重下での鋼球の押付け深さから接触面積を求め、ブリネル硬さを算出した。

ブリネル硬さ測定用の試料は圧縮試験の成形と同時期・同条件で成形し、試験片は、試料の中心部を切断機で輪切りにして作製した。測定個所は、内部中心から 5, 10, 15, 20mm のそれぞれ 4 点に直径 10 mm の鋼球を荷重 250 N で押込み、深さを変位計にて測定し、式 (4-1) を用いて算出した。

$$\text{ブリネル硬さ} = \frac{P}{\pi Dh} \quad (\text{MPa}) \dots (4-1)$$

ただし、なお、式中の P は荷重、 D が鋼球の直径、 h は押し込み深さである。

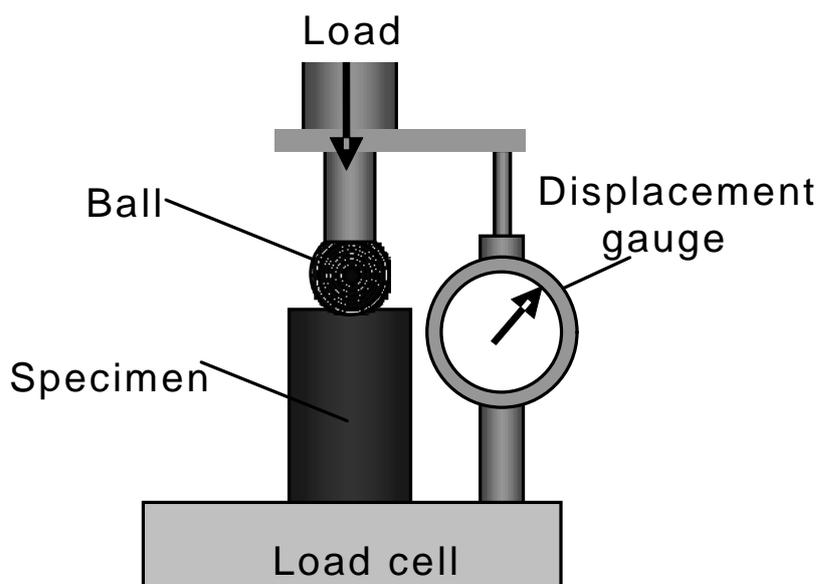


図 4-1 ブリネル硬さ試験装置

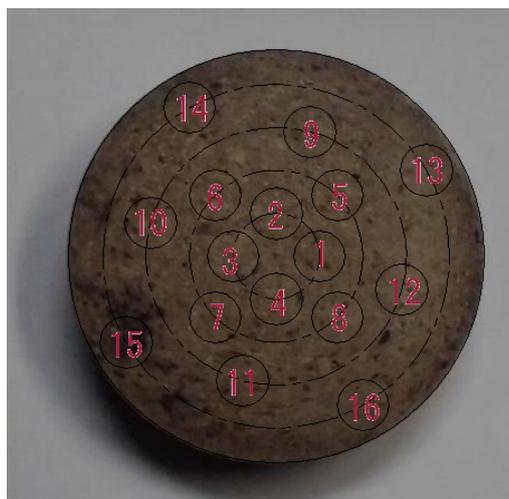


図 4-2 ブリネル硬さ測定箇所

4.3 実験結果

4.3.1 バイオコークス成形品外観確認

図 4-3 にスギ, 図 4-4 にブナを原料に, 各成形圧力で成形したバイオコークスの外観を示す。バイオコークスの外観は, 成形圧力が高くなるに従って黒くなることが分かった。これより成形圧力が高くなると, バイオコークス中の木材の化学変化等が進むと推察された。またスギとブナでは, 外観に大きな違いは見られなかった。

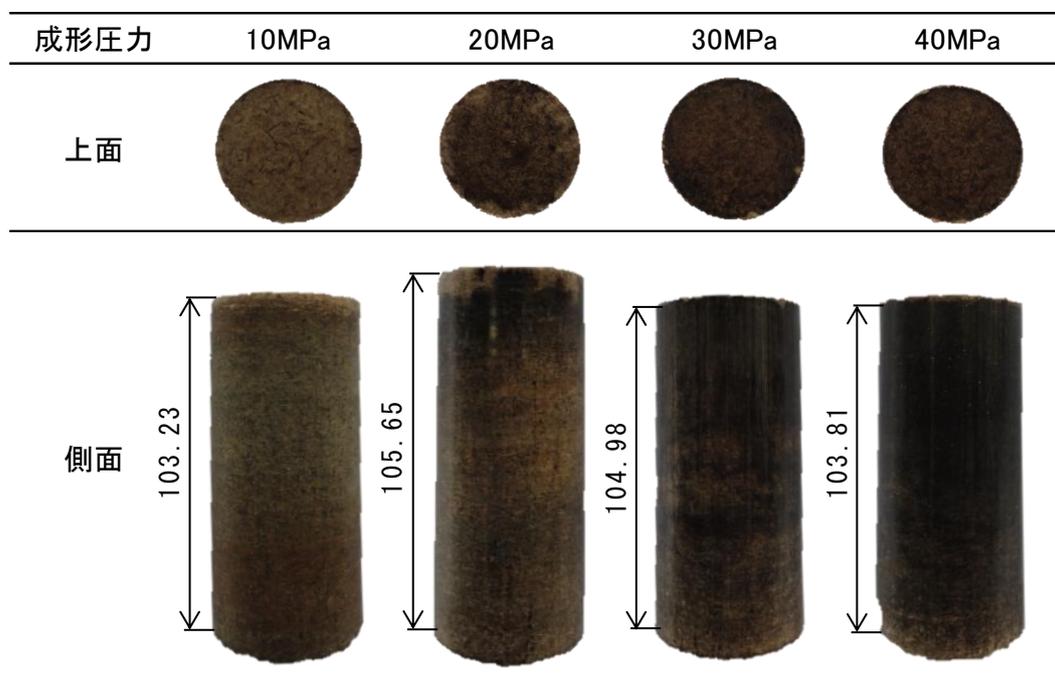


図 4-3 スギのバイオコークス外観

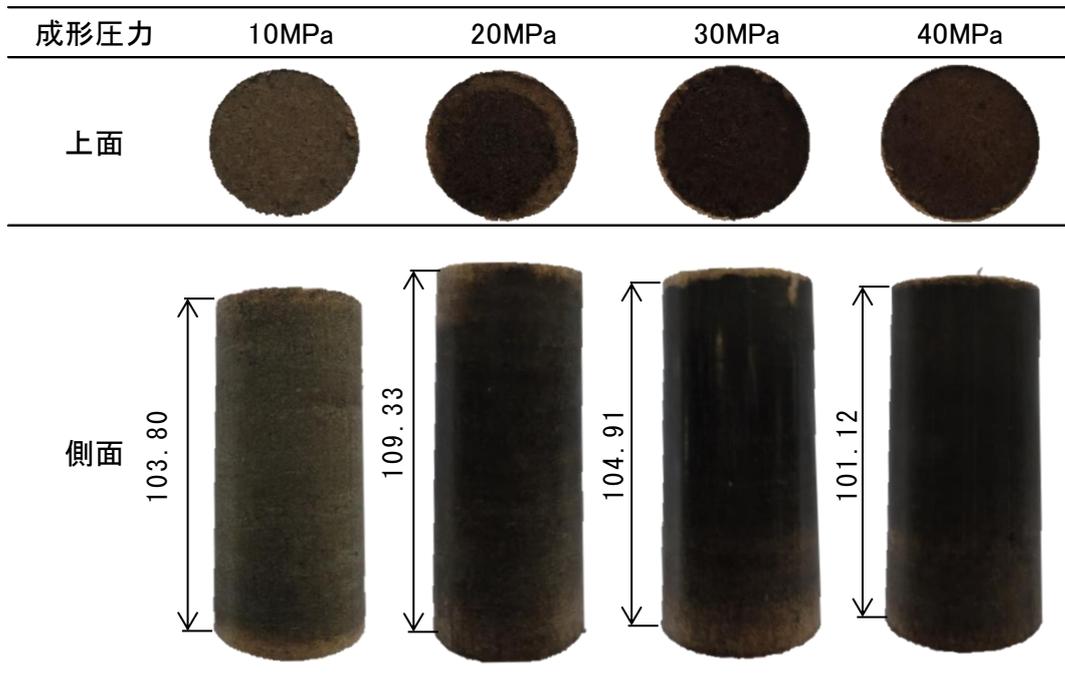


図 4-4 ブナのバイオコークス外観

4.3.2 収率

図 4-5 に各成形圧力での収率を示す。収率は試料数 7 で得られた測定値を平均して決定した。図中のエラーバーは得られた実測値の範囲である。図 4-5 より、スギ、ブナともに成形圧力 20~40MPa では 1%程度のみ重量減少傾向を示し、成形圧力 10MPa では 4%の重量減少を示した。この 4%の重量減少は成形 1 ヶ月後の測定結果であり、成形直後は、1.5%程度の重量減少のみであった。このことから、バイオマスに含まれる初期自由水および加熱された水蒸気はシリンダ一内に閉じ込められており、さらにバイオマスからの揮発成分は生じていないものと理解できる。しかし、成形圧力 10MPa では成形後水分が揮散していると推察される。

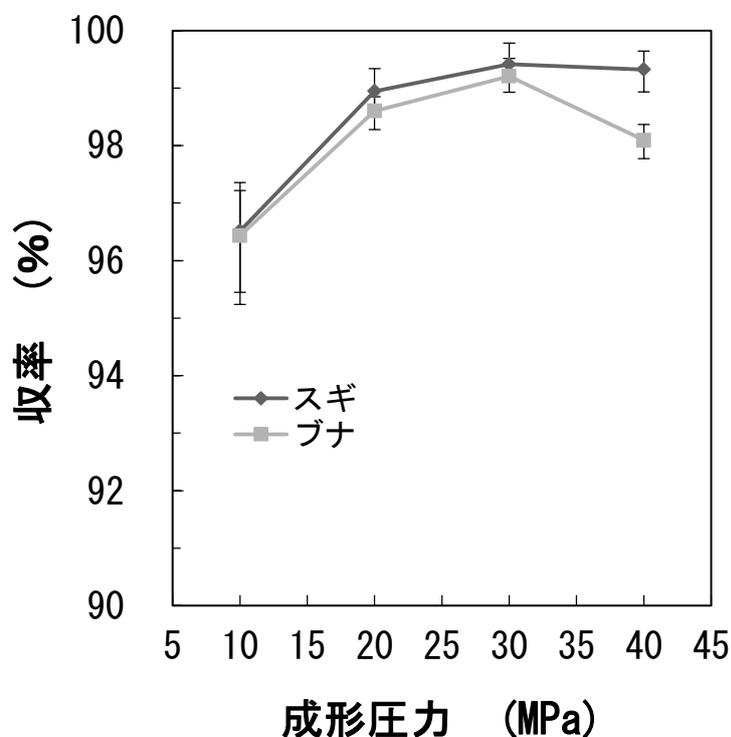


図 4-5 各成形圧力での収率

4.3.3 見掛密度測定

図 4-6 に各成形圧力と見掛密度の関係を示す。試料数 7 で得られた見掛密度を平均して見掛密度を決定した。図中のエラーバーは得られた実測値である。図 4-6 より、スギおよびブナともに成形圧力が高くなるに従って見掛密度は高くなるが、20MPa 以降、約 1.3 g/cm^3 の値でほぼ一定となり、樹種の違いは確認されなかった。また成形圧力が高くなるに従って、測定データのエラーバーも小さくなることが分かった。これは木質バイオマスの真密度に漸近しているためと考えられ、成形圧力が高くなるに従って、内部の細孔が圧壊し、バイオコークス内の空間はほとんど存在せず、またそれによって個体差が小さくなったことが示唆された。

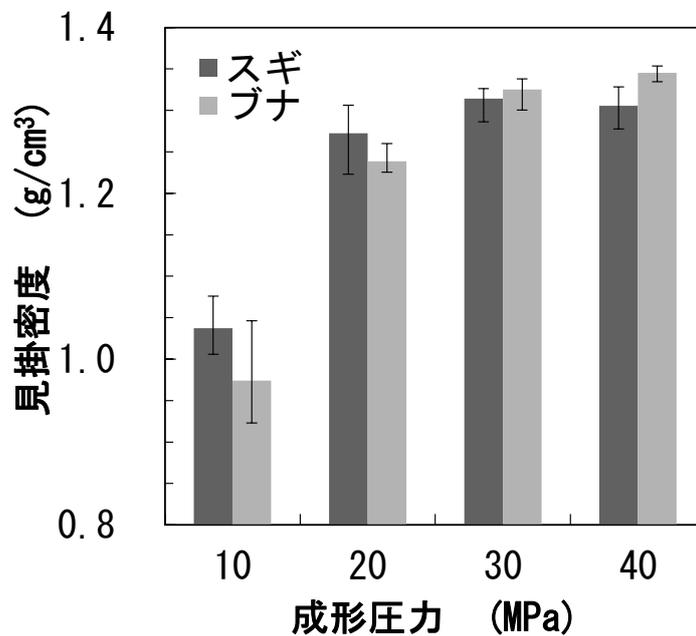


図 4-6 成形圧力と見掛密度の関係

4.3.4 圧縮強度測定

図 4-7 にスギを原料に，図 4-8 にブナを原料に用い，各成形圧力で成形した試験片を圧縮試験した応力-ひずみ線図の代表例，図 4-9 に圧縮試験後の試験片を示す。両樹種とも，成形圧力が高くなるにつれ，弾性係数が高くなっており，成形圧力 30MPa 以降は，弾性係数はほぼ同等の結果となった。また，破壊の様子は，スギ・ブナともに，成形圧力 10MPa では，側面全体にリューダース帯の様なすべり線が見られる。しかし，成形圧力 20~40MPa では，すべり線は側面の数か所のみに見受けられ，破壊時には，側面が剥がれる様な状態も見られた。これは，成形圧力の違いによって，バイオコークスの熱伝導が異なるため，ヘミセルロースとリグニンの化学的構造の変化などが異なることが要因と推察される。

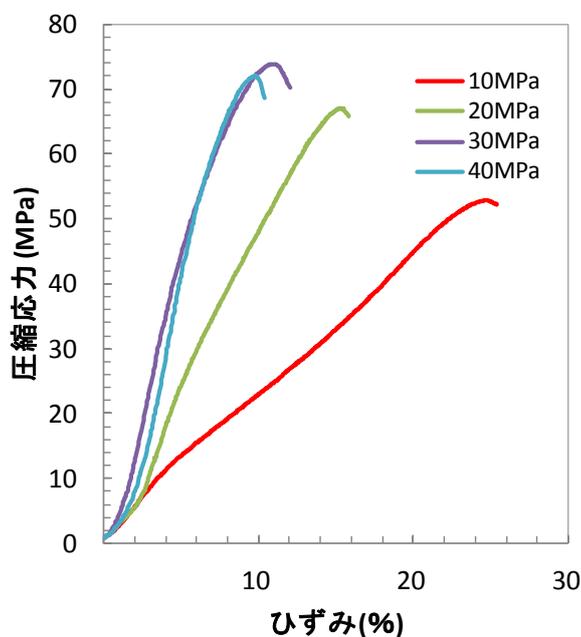


図 4-7 スギを原料にしたバイオコークスの応力-ひずみ線図

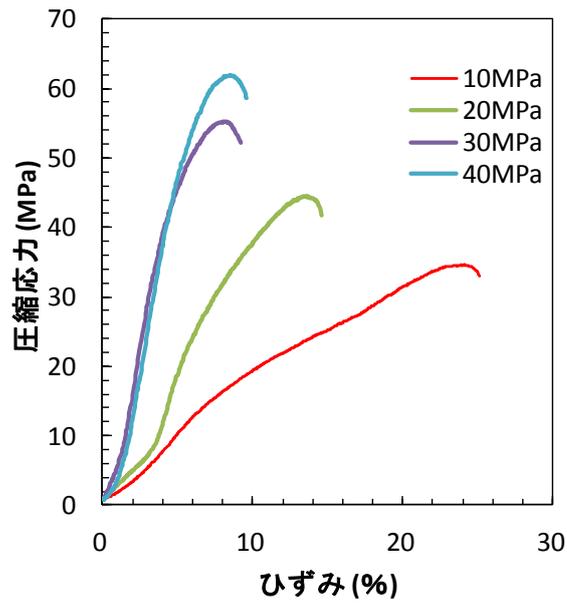


図 4-8 ブナを原料にしたバイオコークスの応力-ひずみ線図

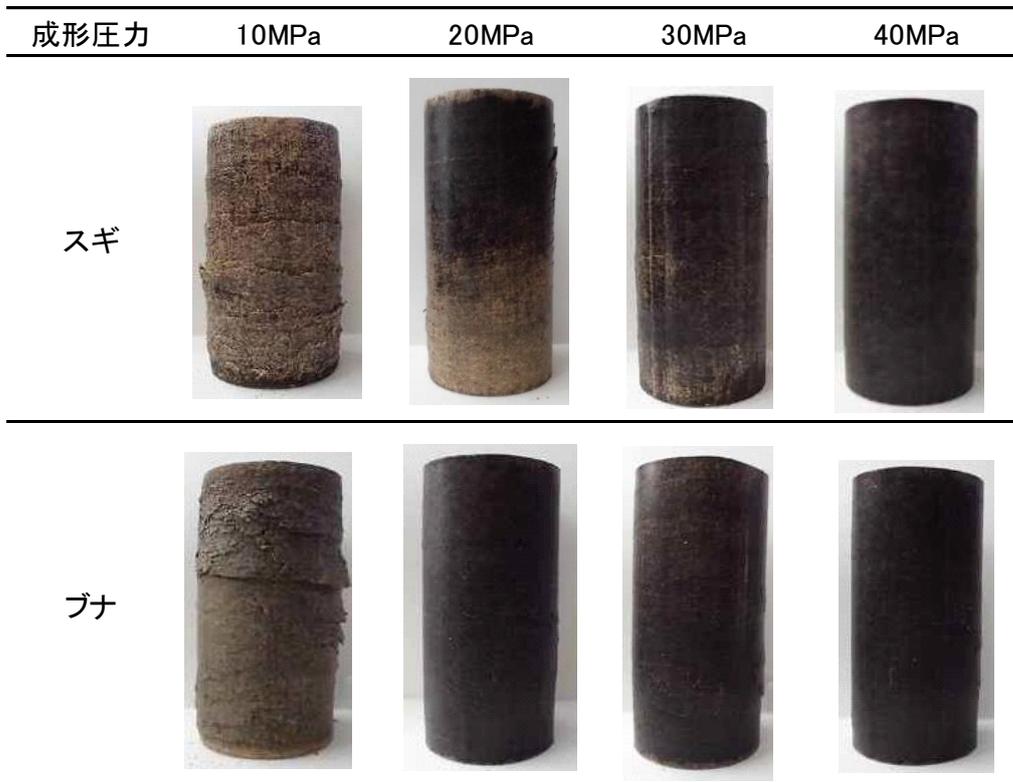


図 4-9 圧縮試験後のバイオコークス外観

次に、図 4-10 に各成形圧力と圧縮強度との関係を示す。圧縮強度は、試料数 3 で得られた圧縮強度を平均して決定した。図中のエラーバーは得られた実測値である。図 4-10 より、スギおよびブナともに成形圧力が高くなるに従って、圧縮強度は高くなり、測定データのエラーバーも小さくなり、即ちそのばらつきも小さくなる傾向を示した。これは、前述した通り、成形圧力が大きくなるに従って、見掛密度のばらつきが小さくなり、熱伝導のばらつきも小さくなるためと推察された。また、樹種の違いについて比較すると、ブナよりスギの方が圧縮強度は高くなることが分かった。見掛密度は両樹種ともにほぼ同等の値を示したことから、強度の違いは成形時の化学的変化に起因する可能性を有することが示唆された。

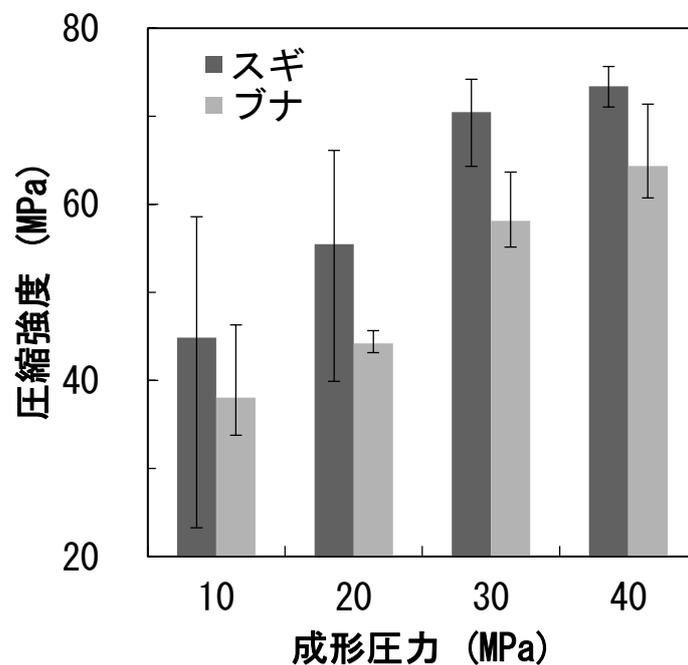


図 4-10 成形圧力と圧縮強度の関係

4.3.4 スギのブリネル硬さ測定

図 4-11 にスギを原料に用い，各成形圧力で成形したバイオコークスのブリネル硬さの測定結果を示す。スギのブリネル硬さは試料数 3 で得られたブリネル硬さを平均して決定した。図中のエラーバーは得られた実測値である。成形圧力が高くなるにつれて，ブリネル硬さは高くなる傾向があり，成型圧力 10MPa に対して 40MPa では，約 1.3 倍の硬度を有することが分かった。また，成形圧力 20~40MPa となるとブリネル硬さはほぼ均一になっているが，成形圧力 10MPa では，中心部に近い 5，10mm は，外側である 15，20mm と比較し，ブリネル硬さは低くなった。

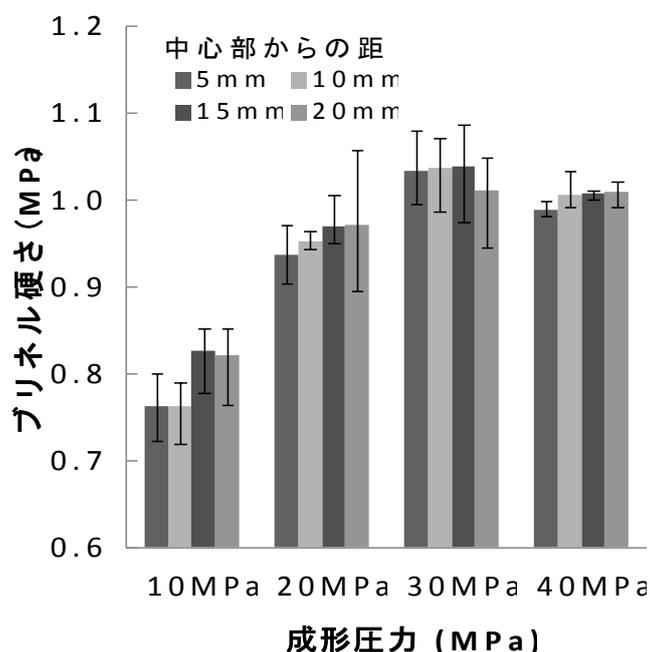


図 4-11 スギのバイオコークスのブリネル硬さ

以上の結果から，成形圧力 10MPa では，バイオコークス内部に細孔が存在し，圧密化が十分ではなく，熱伝導率が低いため，バイオ

コークス中心部と外側での温度差が生じ、製品は不均一なものとなっていると推察される。また、成形圧力 20MPa 以上では、バイオコークス内部に細孔が存在せず、熱伝導率が高いため、バイオコークス中心部と外側での温度差が生じず、製品は均一なものとなっていると推察される。

4.3.5 ブナのブリネル硬さ測定

図 4-12 にブナを原料に用い、各成形圧力で成形したバイオコークスのブリネル硬さの測定結果を示す。ブナのブリネル硬さも試料数 3 で得られたブリネル硬さを平均して決定した。図中のエラーバーは得られた実測値である。成形圧力が高くなるにつれて、ブリネル硬さは高くなる傾向があり、成型圧力 10MPa に対して 40MPa では、約 1.5 倍の硬度をもつことが示された。また、成形圧力 10MPa では、中心部に近い 5, 10mm は、外側である 15, 20mm と比較し、ブリネル硬さは低くなっている。成形圧力 20, 30, 40MPa になるとブリネル硬さはほぼ均一となった。

以上の結果から、スギの場合と同様に、成形圧力 10MPa では、バイオコークス内部に細孔が存在し、圧密化が十分ではなく、熱伝導率が低いため、バイオコークス中心部と外側での温度差が生じ、製品は不均一なものとなっていると推察される。また、成形圧力 20MPa 以上では、バイオコークス内部に細孔が存在せず、熱伝導率が高いため、バイオコークス中心部と外側での温度差が生じず、製品は均一なものとなっていると推察される。

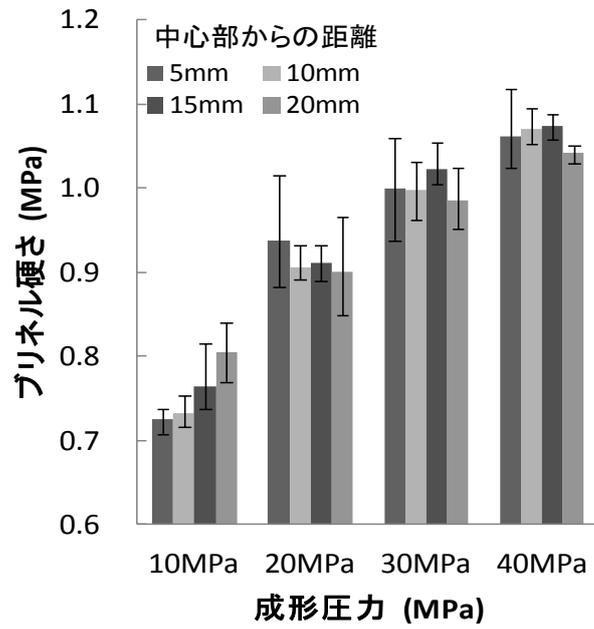


図 4-12 ブナのバイオコアのブリネル硬度

4.4 考察

4.4.1 見掛密度と圧縮強度の関係

図4-13に各成形圧力で製造したバイオコークスの見掛密度と圧縮強度との関係を示す。図中の数字は成形圧力を示している。全体的には成形圧力が高くなるに従って見掛密度、圧縮強度ともに高くなり、約20MPa以上になると、見掛密度の上昇は鈍化するが、圧縮強度は急激に高くなることが分かった。これは、圧縮強度は見掛密度に相関関係はなく、見掛密度が上昇することで、成形時のバイオコークスへの熱伝導が変化し、組成成分の化学的変化が起きていることを示唆している。

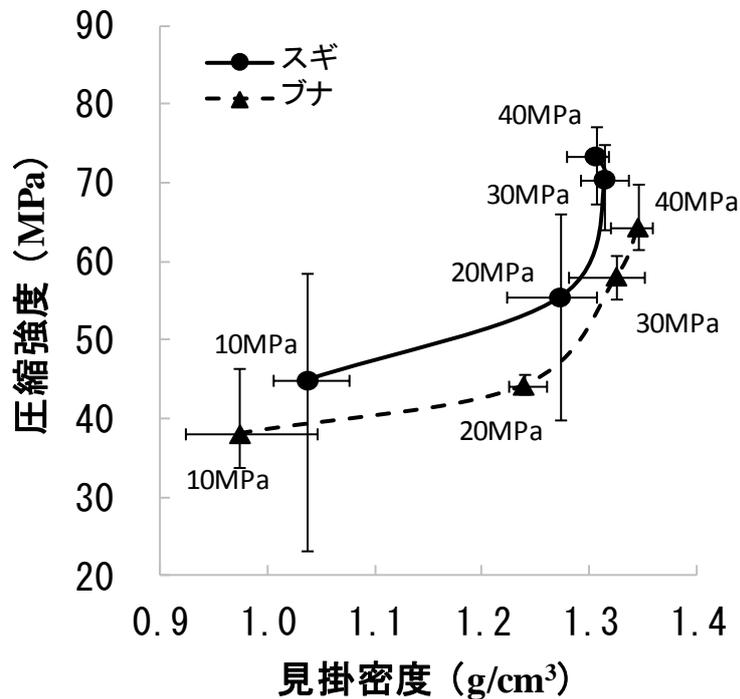


図4-13 見掛密度と圧縮強度の関係

4.4.2 見掛密度とブリネル硬さの関係

バイオコークスの物性は、成形時の熱伝導が影響を与えていることが示唆されてきた。成形時はシリンダー側面より管状電気炉により加熱しているため、成形時の成形品温度分布が重要となり、それぞれの到達温度によって、化学的変化が異なると推察される。

見掛密度とブリネル硬さは同一試験片で比較検討できるため、図 4-14 に見掛密度と中心部に近い中心から 5mm 地点のブリネル硬さを各試験片で調査した。図 4-14 よりバイオコークスの中心部のブリネル硬さと見掛密度は、樹種に依らず相関係数 R が 0.929 となり、高い相関性を有していることが分かった。

これは、成形圧力が 10MPa のときは、熱伝導が低く、加熱・加圧しても中心部まで温度が上昇しない。その結果、中央部に細胞壁の細孔部が残存すると推察される。一方、成形圧力が 20MPa 以上の場合は、加熱・加圧により、中心部まで温度が上昇し、中央部まで圧密化や化学的変化が進むと推察される。

これにより、バイオコークスの中心部のブリネル硬さを測定することで見掛密度を容易に推算することが可能となり、簡易的に評価方法として利用できることを示唆された。

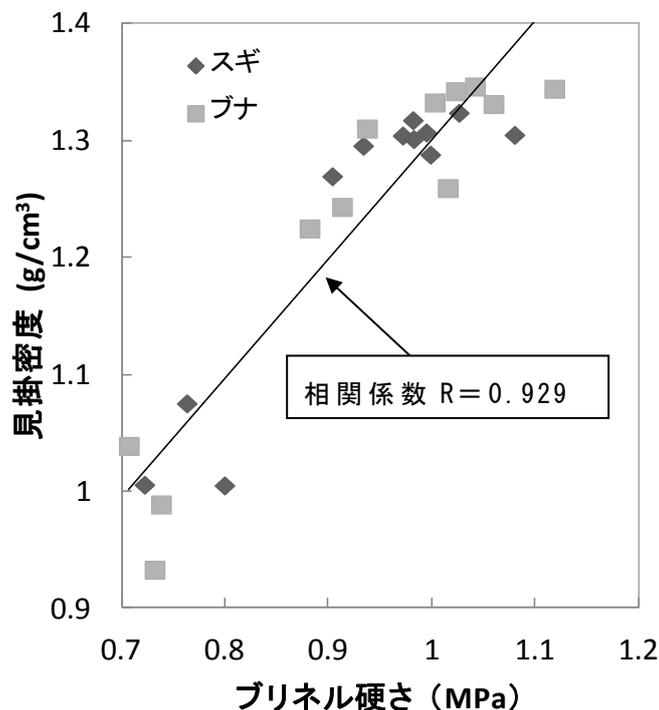


図 4-14 バイオコークス中心部のブリネル硬さと見掛密度との関係

4.4.3 圧縮強度とブリネル硬さの関係

圧縮強度とブリネル硬さは同一試験片で比較検討できないため、図 4-15 に同条件で成形したバイオコークスの圧縮強度と外周部に近い中心から 20mm 地点のブリネル硬さとの関係を調査した結果を示す。図 4-15 より、中心から 20mm 地点のブリネル硬さと圧縮強度も、樹種に依らず相関係数 R が 0.900 となり、高い相関性を有していることが分かった。

これは成形時、側面より加熱しているため、成形圧力 10MPa では、側面より中央部の方が熱伝導の影響により温度が低く、化学的変化は小さくなる。中心部の硬さも低く圧縮時、亀裂は硬さの低い中央部から発生し、発生した亀裂の進展により、破壊が進むが、硬さは外周ほど硬く、緩やかに破壊が進展する。また、側面全体にリユー

ダース線のようなすべり線があるため、全体に亀裂が進展するため、弾性係数は他と比べ小さくなり、圧縮強度は低くなると推察される。一方、成形圧力 20MPa 以上では、側面と中央部の温度のばらつきが少なくなり、化学的変化のばらつきも小さくなる。その結果、側面と中央部の硬さは均一化され、10MPa と比較し、弾性係数は大きくなる。また、すべり線が側面の数か所にのみ存在することから破壊の進展は外周部の微細な欠陥等を起点とし、一気に進展すると推察される。

これらから、成形圧力 10MPa では、ブリネル硬さの高い外周部、成形圧力 20MPa 以上では、中心部と外周部のブリネル硬さが均一であるため、成形条件に依らず外周部のブリネル硬さを測定するところで、圧縮強度を推算が可能であり、簡易な評価方法として利用できることが示唆された。

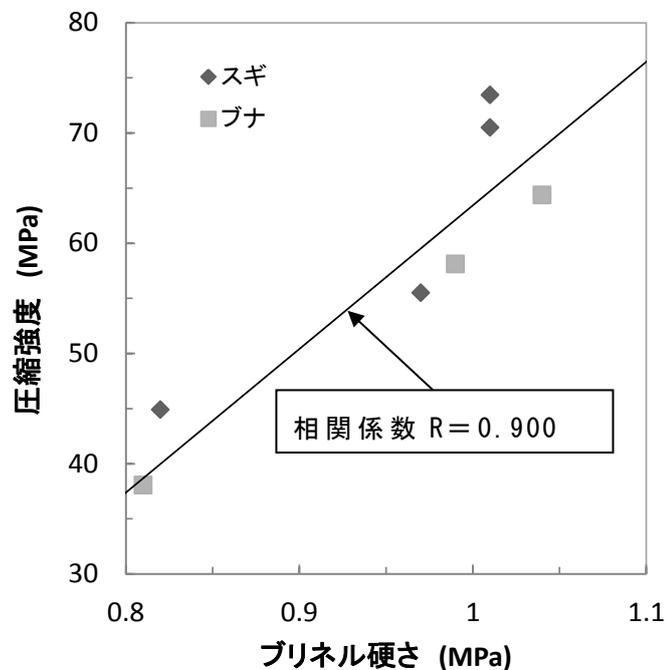


図4-15 バイオコークス外周部のブリネル硬さと圧縮強度との関係

4.5 まとめ

針葉樹のスギと広葉樹のブナを用い、成形圧力による品質への影響を調査するため、成形品の見掛密度、圧縮強度およびブリネル硬さを比較検討した結果、以下の知見を得た。

- (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、高密化・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 成形圧力の異なるバイオコークスの化学的変化³⁹⁾

5.1 目的及び範囲

第 2 章では、バイオコークスの成形条件のうち成形温度に、第 3 章では初期含水率に、第 4 章では成形圧力に着目し、適切な成形条件について調査を行った。その結果、見掛密度は、バイオマス組成成分のうち、ヘミセルロースとリグニンの熱軟化温度および化学的変化の影響を受けること、初期含水率がバイオマスの細胞壁の分子構造と結合する結合水以上の水分を含有すると、燃焼特性に影響を与えるひび割れが発生し、見掛密度も低下することが示唆された。圧縮強度は、バイオコークスの見掛密度や含水率により、成形時のバイオコークスの熱伝導が変化し、組成成分の化学的変化が変化、もしくはばらつきが発生することにより、影響を受けることが示唆された。また製鉄用バイオコークスに必要な物性である高発熱量となる初期含水率の検討を含め、適正な初期含水率の選定を行った。

そこで、本章では各成形圧力で成形したバイオコークスの組成分析を行い、圧縮強度と比較検討をすることで、圧縮強度に影響を与える組成成分の検討を行った。

5.2 実験方法

5.2.1 供試材料

供試材料は、4.2.7 硬度試験で用いた試験片を使用した。

5.2.2 化学組成分析の試料調整

各バイオコークスの組成分析のフローを図 5-1 に示す。試料は、成形品の中心部より切り取った後、石臼ミルにて 0.5mm 以下になるよう粉碎し、105℃に設定した乾燥機で 12 時間以上乾燥させたものを用いた。

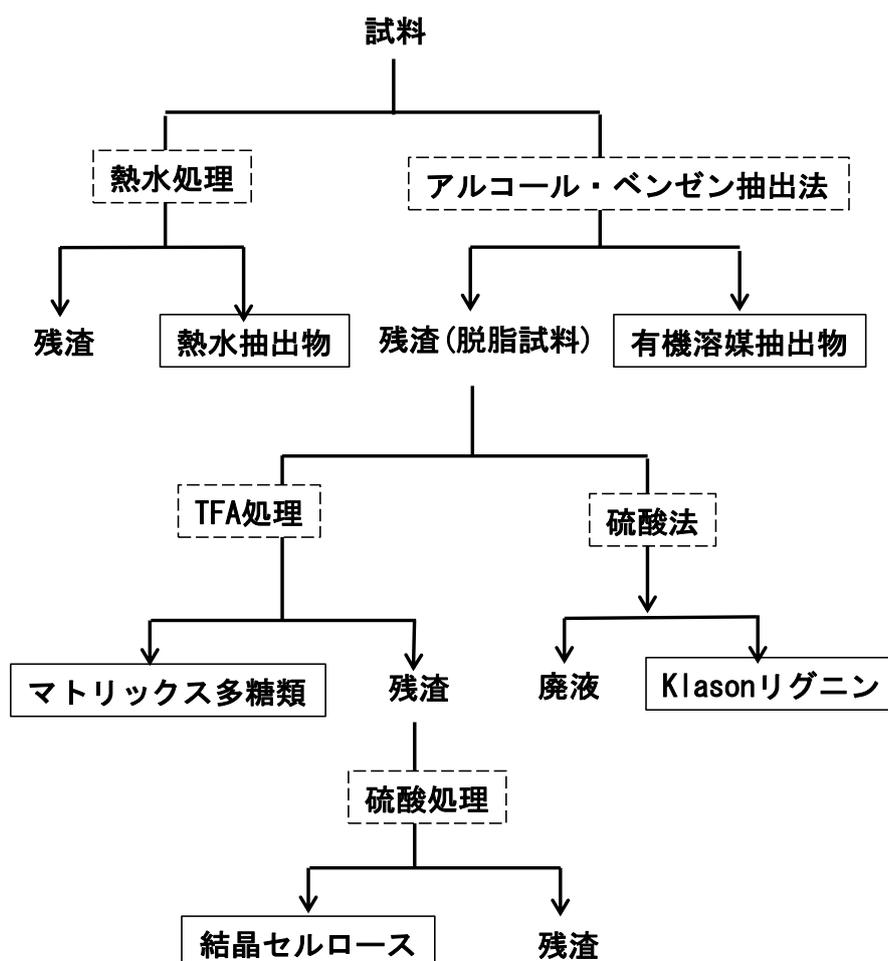


図 5-1 バイオコークス組成分析のフロー

5.2.3 熱水抽出物

熱水抽出物は、試料 100mg とイオン交換水 5mL をねじ口試験管に入れ、設定温度 100°C のヒートブロックにて 3 時間加熱、放冷した。その後、秤量しておいた濾紙（定性濾紙 No. 4A, 東洋濾紙株式会社）を用いて吸引濾過により残渣を回収し、濾紙ごと 105°C の乾燥機に 12 時間以上乾燥、残渣と濾紙を秤量した。熱水抽出物含有量は式 (5-1) を用いて算出した。

$$\text{熱水抽出含有量} = m_1 + m_2 - m_3 \quad (\text{mg}) \cdots (5-1)$$

なお式中の m_1 は試料質量 (mg), m_2 は濾過前濾紙質量 (mg), m_3 は濾過後の残渣を含んだ濾紙質量 (mg) である。



図 5-2 ヒートブロック

5.2.4 有機溶媒可溶物

有機溶媒可溶分は，試料約 2g を円筒濾紙 (No. 84 東洋濾紙株式会社) に入れ，ソックスレー抽出機に装填し，エタノールとベンゼン 1 : 2 (v/v%) の混合溶剤 150mL を加えて 6 時間煮沸還流した。抽出後，秤量しておいたフラスコに抽出液を入れ，溶媒を留去したのち，105°C の乾燥機で 2 時間乾燥したものを秤量した。有機溶媒可溶物の含有量は式 (5-2) を用いて算出した³¹⁾。

$$\text{有機溶媒可溶分} = m_5 - m_4 \quad (\text{mg}) \quad \dots (5-2)$$

なお式中の m_4 はフラスコ質量 (mg)， m_5 が留去，乾燥後の質量 (mg) である。



図 5-3 ソックスレー抽出器による有機溶媒抽出

5.2.5 マトリックス多糖類

マトリックス多糖類は，Selvendran and O' Neill³²⁾ および Edashige and Ishii³³⁾ の手法に準じた。5.2.4 にて得られた濾過残渣 50mg をねじ口試験管に入れ，2M のトリフルオロ酢酸 2.5mL を加え，設定温度 121℃ のヒートブロックで 1 時間加熱し，加水分解した。放冷後，吸引ろ過をした。その濾液をフェノール硫酸法にて全糖量を測定し，これをマトリックス多糖類含有量とした。

5.2.6 結晶性セルロース

結晶性セルロースも，5.2.5 と同様の手法に準じた。5.2.5 で得られた残渣をねじ口試験管に入れ，72% (w/w) 硫酸 1mL を加え，十分に懸濁させながら常温で 3 時間処理した。その後フラスコに懸濁液を移し，3% (w/w) 硫酸となるようイオン交換水を加え，設定温度 100℃ のオートクレープ内で 2 時間加熱し，加水分解した。放冷後，吸引ろ過をし，その濾液をフェノール硫酸法にて全糖量を測定し，これを結晶性セルロース含有量とした。

5.2.7 クラーソンリグニン

クラーソンリグニンは硫酸法に準じた。脱脂試料 50mg と 72% (w/w) 硫酸 0.75mL をねじ口試験管に入れ，十分に懸濁させながら常温で 4 時間処理した。その後フラスコに懸濁液を移し，3% (w/w) 硫酸となるようイオン交換水を加え，設定温度 100℃ のオートクレープ内で 4 時間加熱し，炭水化物を加水分解した。放冷後，秤量しておいた濾紙（定性濾紙 No. 4A，東洋濾紙株式会社）を用いて吸引濾過により残渣を回収した。105℃ の乾燥機で濾紙ごと 12 時間以上乾燥し，

残渣と濾紙を秤量した。クラーソンリグニン含有量は(5-3)を用いた³⁴⁾。

$$\text{クラーソンリグニン含有量} = m_6 + m_7 - m_8 \quad (\text{mg}) \cdots (5-3)$$

なお式中の m_6 は脱脂試料質量 (mg), m_7 が濾過前濾紙質量 (mg), m_8 が濾過後の残渣を含んだ濾紙質量 (mg) である。

5.3 実験結果および考察

5.3.1 組成分析

図 5-4 に各成形圧力に対するスギの各組成の含有率，図 5-5 にブナの各組成の含有率を示す。熱水抽出物，有機溶媒抽出物は，成形圧力が増加するにつれ増加し，成形圧力 20MPa 付近で最大値を迎え，以後減少している傾向にある。一方，マトリックス多糖類とクラソンリグニンは，成形圧力が大きくなるに従って減少し，成形圧力 20MPa 付近で最小値を迎え，それ以後，増加することが分かった。結晶性セルロースは，成形圧力 20MPa 以下の場合にはほぼ一定であるが，それ以降，減少することが分かった。

これらの反応は，成形圧力約 20MPa 以下においては，マトリックス多糖類とクラソンリグニンに含有する成分が分解され，熱水抽出物と有機溶媒抽出物に低分子化したためと推察された。また，成形圧力約 20MPa 以上では，マトリックス多糖類とクラソンリグニンの分解は少ないが，結晶性セルロースは減少した。これより今回の分析では，マトリックス多糖類に分類される 2M のトルフルオロ酢酸に溶解可能な物質に一部変化が起こったと推察された。また結晶性セルロースの減少は，本実験の温度では，セルロース結晶領域の変性に伴う配向性の低下や水素結合の切断，分子内脱水によるもののいずれかと推察された³⁵⁾。更に異なる成形圧力の違いによる化学変化の違いは，成形圧力の上昇に伴い，見掛密度が高くなり，シリンドー側面からの熱伝導も変化することで，バイオコークス中心部の化学的挙動に影響を及ぼしたためと推察された。

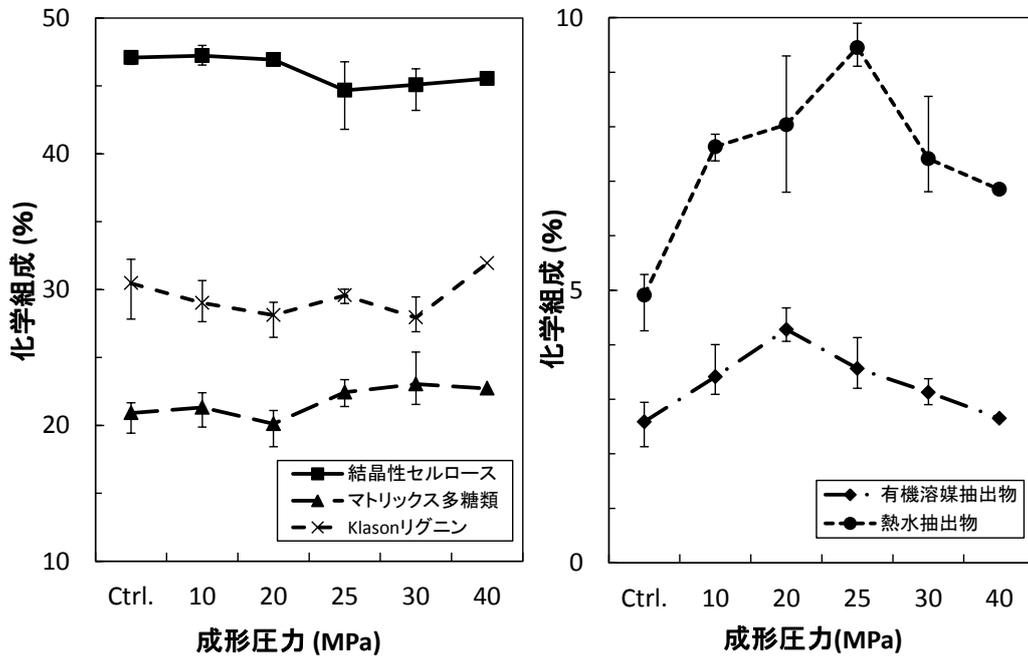


図 5-4 スギのバイオコークスの組成分析

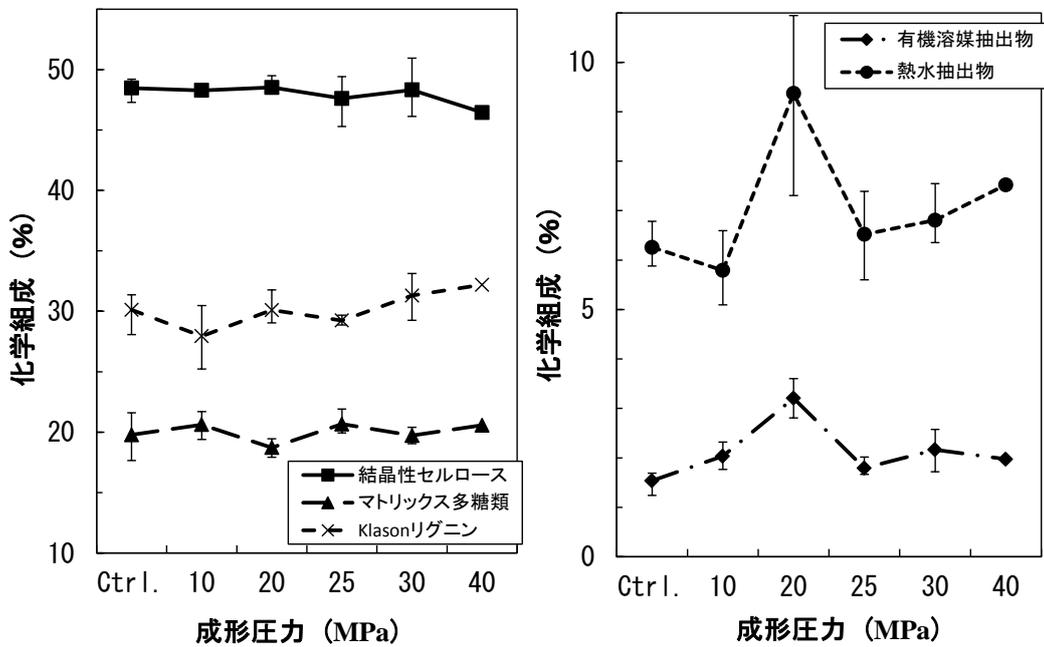


図 5-5 ブナのバイオコークスの組成分析

5.3.2 圧縮強度と化学組成の関係

図 5-6 に成形圧力とマトリックス多糖類の関係を示す。20MPa まではマトリックス多糖類の値は低下し、それ以降大きくなる傾向にあることが分かった。

これらのことから、成形圧力約 20MPa 以下では、マトリックス多糖類とクラソンリグニンが低分子化することで、細胞壁の軟化等が生じ、圧縮によって木質バイオマスの空隙が減少することで、見掛密度が大きくなると推察された。また成形圧力が加わることにより、結晶性セルロースとクラソンリグニンのバインダーとして役割を果たすマトリックス多糖類の接触面積が増加することで、圧縮強度は緩やかに増加すると推察された³⁶⁾。

一方、成形圧力約 20MPa 以上ではこれより下の圧力と比較して、マトリックス多糖類とクラソンリグニンの低分子化が進まないため、見掛密度の増加は鈍化した。また、バイオコークス原料中の結晶性セルロースとクラソンリグニンのバインダーとして役割を果たすマトリックス多糖類に分類される成分が増加することが、圧縮強度の急激な上昇に寄与しているものと推察された。

図 5-7 に両樹種、熱伝導が良好で、物性のばらつきが少ない成形圧力 20MPa 以上で成形したバイオコークスのマトリックス多糖類の含有量と圧縮強度の関係を示す。図 5-7 より、マトリックス多糖類の含有量と圧縮強度は相関係数 $R=0.935$ と強い相関関係にあることが分かった。また、バインダーの役割を果たすマトリックス多糖類は各成形圧力においてブナよりスギの含有率が多かったため、スギの方が圧縮強度は高かったと推察された。

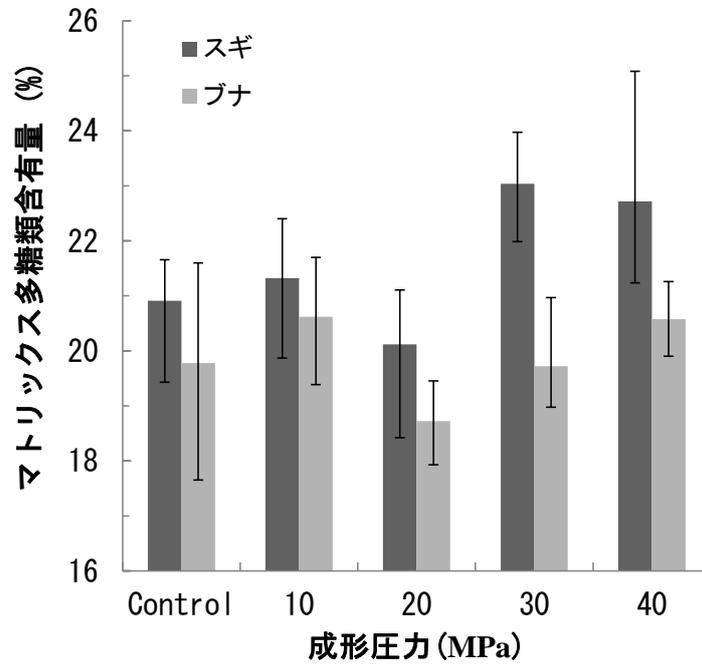


図 5-6 成形圧力とマトリックス多糖類含有量の関係

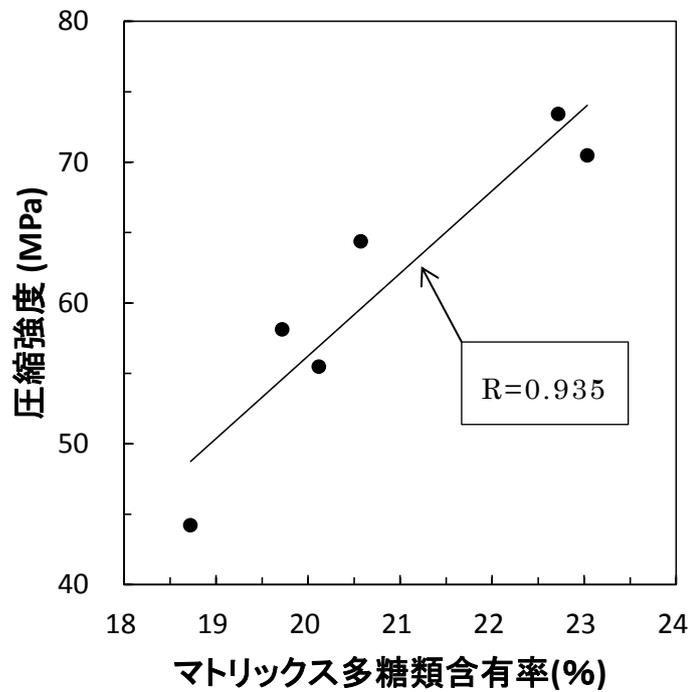


図 5-7 マトリックス多糖類と圧縮強度の関係
(成形圧力 20MPa 以上)

5.4 まとめ

木質バイオマス原料の代表例として、針葉樹のスギと広葉樹のブナを用い、成形圧力による品質への影響を調査するため、成形品の見掛密度および圧縮試験、化学組成を比較検討した結果、以下の知見を得た。

- (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) 原料別の圧縮強度の違いは、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察される。

第 6 章 総括

6.1 諸言

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。バイオコークスは従来のバイオマス固形燃料と比べ高密度，高硬度であり，石炭コークスの代替燃料として期待されている。また，ゼロ・エミッション燃料であり，バイオマスを原料とするためカーボンニュートラルで，輸入に頼らない安定したエネルギーとして注目されている。

バイオコークスは，20MPa 前後の成形圧力と 160℃ 前後の高温高圧でバイオマスをホットプレス成形したものである。これまでの研究により実用化の段階となっているが，永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，論理的な技術・生産体制を確立することが大きな課題である。

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し，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。

6.1.1 成形温度の異なる木質バイオコークスの物性

針葉樹のスギと広葉樹のブナを用い、成形温度による品質への影響を調査するため、成形品の見掛密度および圧縮試験を比較検討した。得られた知見を以下に要約する。

- (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。

6.1.2 初期含水率の異なる木質バイオコークスの物性

針葉樹のスギと広葉樹のブナを用い、初期含水率による品質への影響を調査するため、前項の知見を基に成型温度 160℃に選定し、成形圧力 20MPa でバイオコークスを成形し、成形品の見掛密度および圧縮強度を比較検討した。得られた知見を以下に要約する。

- (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% w. b. で最大となるが、初期含水率 24% w. b. 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%w. b. 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%w. b. 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。

6.1.3 成形圧力の異なる木質バイオコークスの物性

針葉樹のスギと広葉樹のブナを用い、成形圧力による品質への影響を調査するため、成形品の見掛密度、圧縮強度およびブリネル硬さを比較検討した結果、以下の知見を得た。

- (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、高密化・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。

6.1.4 成形圧力の異なるバイオコークスの化学的変化

針葉樹のスギと広葉樹のブナを用い、成形圧力による品質への影響を調査するため、化学組成を比較検討した結果、以下の知見を得た。

- (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。

6.2 総括

バイオコークスの持続的な発展のため、成形時の物理・化学的変化を把握し、論理的な技術・生産体制を確立することを目的に、各成形条件でスギとブナを原料にバイオコークスを成形し、検討した。その結果、製鉄燃料の代替として使用する場合、バイオマスの熱軟化温度以上となる成形温度、スギでは140～160℃以上、ブナは160℃が最適であることが分かった。初期含水率は湿量基準で10～20% w. b. が適正であり、含水率を繊維飽和点以下で成形する必要がある。成形圧力は、見掛密度が収束する20MPa以上にすることが必要である。また、ブリネル硬さをバイオコークス断面の中心部と側面側を測定することで、それぞれ見掛密度と圧縮強度の推算が出来ることを確認した。また、圧縮強度に寄与する成分を解析した結果、バインダーとしてマトリックス多糖類が寄与しており、圧縮強度はマトリックス多糖類の含有量と圧密化によるマトリックス多糖類の接触面積が影響していることを確認した。これらの結果は、他の原料についても応用でき、またバイオコークスの成形圧力である20MPa程度の成形条件下でのバイオマスの化学変化等の知見を得ることができた。今後、品質の安定・向上のため、バインダーとなりうる原料の検討を行い、バイオコークスに添加剤として加え、強度などの品質向上が図れるか等検討する必要がある。

謝 辞

終わりに臨み、本研究に対し終始懇切丁寧なるご指導ご鞭撻を賜りました指導教官 弘前大学農学生命科学部の張樹槐教授に対し、ここに謹んで感謝の意を表す。また、研究開始当初からご助言ご鞭撻を賜った青森県産業技術センター工業総合研究所の廣瀬孝研究管理員、副指導教官として論文の推敲などご指導を賜った弘前大学農学生命科学部の叶旭君准教授、化学分析に関し、終始懇切丁寧なるご指導ご鞭撻、研究室の器具・備品等のご提供を賜りました弘前大学農学生命科学部の園木知典准教授に深厚なる謝意を表す。さらに、論文審査の労にも当たられた、山形大学農学部片平光彦准教授に厚くお礼を申し上げる。

研究にあたり、基礎研究としてフーリエ変換赤外分光光度計やX線回折装置など分析設備を提供していただきました青森県産業技術センター工業総合研究所奈良岡哲志所長はじめ研究員の皆様に、またバイオコークスの調査・研究を始める契機にご指導いただきました近畿大学理工学部の井田民男教授、本論文のバイオコークス実用成形機の写真提供していただきました株式会社ナニワ炉機研究所の村田博敏専務取締役、社会人学生として研究遂行に対し、ご理解、ご協力を頂きました日本砥研株式会社代表取締役社長・青森バイオ技研株式会社代表取締役 小田昭浩ならびに両社従業員の皆様に感謝の意を表す。

最後に、三年間の研究生活に多くの理解と協力をいただいた家族に感謝の意を表す。

6.3 参考文献

- 1) 資源エネルギー庁：平成 24 年度エネルギーに関する年次報告書，資源エネルギー庁， pp8， 2013
- 2) 資源エネルギー庁：平成 27 年度エネルギーに関する年次報告書，資源エネルギー庁， pp143-165， 2016
- 3) 環境省：平成 28 年版 環境・循環型社会・生物多様性白書，環境省， pp4-7， 2016
- 4) 環境省：平成 28 年版 環境・循環型社会・生物多様性白書，環境省， pp25-30， 2016
- 5) 水谷幸夫：燃焼工学，森北出版(第 2 版)， pp28， 2000
- 6) 社団法人日本エネルギー学会：バイオマスハンドブック，第 2 版，株式会社オーム社， pp2-6， pp149-155， pp238-251， 2009
- 7) 村田博敏：キュポラ溶解の現状と動向，鑄造工学 全国公演大会講演概要集， 161， pp78， 2012
- 8) 川見佳正，桑名一徳，井田民男，水野諭，森田明宏：茶滓等を 180℃-20MPa 条件で高密度固形燃料化する技術開発，高温学会， 35-2， pp97-101， 2009
- 9) 一般財団法人新エネルギー財団：
<http://www.nef.or.jp/award/kako/h23/p03.html>
- 10) 株式会社ナニワ炉機研究所ホームページ：
http://www.naniwaroki.co.jp/product/2016/07/11/バイオコークス製造設備__2016.pdf
- 11) 澤井徹，大政光史，梶本武志，井田民男，湊端学，難波邦彦：ウメ，カキ剪定枝によるバイオ固形燃料の圧縮強度特性，高温学会誌， 36， pp36-40(2010)

- 12) 水野諭, 井田民男, 淵端学, 難波邦彦, 加古坂篤志, 藤田修 :
Formation Characteristics of High-density and High-hardness
New Briquette Based on Herby Biomass, 日本エネルギー学会誌,
91-1, pp41-47, 2012
- 13) 井田民男, 高木亮伍, 水野諭, サムチェス エドムンド, 難波
邦彦 : 緑茶を原料とする高密度バイオ固形燃料の形成条件による
物理的特性に関する研究, スマートプロセス学会誌, 2-2,
pp83-87(2013)
- 14) 村田博敏, 吉國幸治, 水野諭, サムチェス エドムンド Jr. ,
難波邦彦, 井田民男 : 米ぬか添加による木屑バイオコークスの機
能性向上に関する実験的研究, スマートプロセス学会誌,
3-5, pp283-288, 2014
- 15) 淵端学, 赤藤雄也, 水野諭, 井田民男, 足立佑平 : コーヒー
滓を原料とした高硬度固形燃料の成形条件が燃焼特性に及ぼす
影響, スマートプロセス学会誌, 2-2, pp88-93, 2013
- 16) 石井一義, 村田博敏, 桑名一徳, 水野諭, 森田明宏, 井田民
男 : 茶滓を原料とするバイオコークスによる溶解炉内観察と燃焼
シミュレーション, 高温学会誌, 53-2, pp91-96, 2009
- 17) 近畿大学ホームページ :
<http://www.kindai.ac.jp/topics/2012/12/-4-826.html>
- 18) 内山武, 奥山契一, 中山剛, 渡辺純也, 秋山肇, 鈴木康夫,
小田昭浩, 星靖, 村田博敏, 田中一嘉, 井田民男 : 高温ガス化直
接熔融炉におけるバイオコークス使用による CO₂ 排出量削減, 日
本機械学会論文集 B, 78-2, pp1008-1011, 2012

- 19) 武差徹, 小田昭浩, 村田博敏, 佐藤庄一, 及川春樹, 小山裕二, 米倉勇雄, 平塚貞人, 堀江皓: りんご絞りかすで製造したバイオコークスのキュポラ溶解試験, 日本鑄造工学会 第 167 回全国講演大会講演概要集, pp68(2015)
- 20) 高村憲男: ファイバーボードの熱圧乾固に関する研究(第 1 報) ハードボードの熱圧におけるファイバーマット中の水分の挙動について, 林業試験場研究報告 第 144 号, pp123-144, 1968
- 21) 高村憲男: ファイバーボードの熱圧乾固に関する研究(第 2 報) ハードボードの熱圧における繊維分の挙動について, 林業試験場研究報告 第 199 号, pp141-161
- 22) 高村憲男: ファイバーボードの熱圧乾固に関する研究(第 3 報) ハードボードの熱圧における主成分の可塑化, 木材学会誌, 14-2, pp75-79, 1968
- 23) 高村憲男: ファイバーボードの熱圧乾固に関する研究(第 4 報) ボード内の繊維間結合の特性(1), 木材学会誌, 14-5, pp276-282, 1968
- 24) 高村憲男: ファイバーボードの熱圧乾固に関する研究(第 5 報) ボード内の繊維間結合の特性(2), 木材学会誌, 14-6, pp309-316, 1968
- 25) 高村憲男: ファイバーボードの熱圧乾固に関する研究(第 6 報) ボード比重と曲げ強さおよび吸水率との関係, 木材学会誌, 14-7, pp363-367, 1968
- 26) 社団法人日本エネルギー学会: バイオマスハンドブック, 第 2 版, 株式会社オーム社, pp88 (2009)
- 27) 水谷幸夫: 燃焼工学(第 2 版), 森北出版, pp8, 2000

- 28) 鈴木正治, 徳田迪夫 : 木材科学講座 8 木質資源材料, 海青社, pp51-52, 1993
- 29) 作野友康, 高谷政広, 梅村研二, 藤井一郎 : 木材接着の化学, 海青社, pp28, 2010
- 30) 日本木材学会 : 木質科学実験マニュアル, 文英堂出版, pp187, 2010
- 31) 永井富久 : 木質科学実験マニュアル, 初版, 文英堂出版株式会社, pp93-94, 2010
- 32) Stlvendran, R. R. and O' Neill, M. A. : Isolation and analysis of cell walls from plant material., Methods Biochem. Anal, 32, pp25-153, 1987
- 33) Edashige, Y. and Ishii, T. : Rhamnogalacturonan I from xylem differentiating zones of *Cryptomeria japonica*., Carbohydr. Res., 116, pp357-365, 1997
- 34) 永井富久 : 木質科学実験マニュアル, 初版, 文英堂出版株式会社, pp97, 2010
- 35) 高村憲男 : ファイバーボードの熱圧乾固に関する研究 (第 2 報), 林試験報, 199, pp141-161 (1967)
- 36) 作野友康, 高谷政広, 梅村研二, 藤井一郎 : 木材接着の化学, 海青社, pp29-34 (2010)
- 37) 宮内久 : 木材科学講座 4 化学 (第 5 版) 海青社, pp15-79 (2008)
- 38) 木村敬, 廣瀬孝, 叶旭君, 園木知典, 小田昭浩, 張樹槐 : 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 (印刷中), 日本素材物性学会誌, 29(1), (2018)