近畿大学

バイオコークス研究所報告

2021 第19号

近畿大学バイオコークス研究所



バイオコークス事業化推進プロジェクト

近畿大学バイオコークス研究所報告

第19号 (2021)

目 次

「技術論文」

Basic of Infrared Spectroscopy and Its Application in Bio-coke Research

..... Supitchaya Cherdkeattikul, Yusuke Morisawa, Tamio Ida ... 5

「研究紹介」

「社会貢献活動」

籾殻灰を混合した杉バイオコークスによる鋳造過程における加炭及び加珪効果

富 田 義 弘

(近畿大学バイオコークス研究所)

【緒言】

鋳鉄の製造において、目的の機械的性質を得るために 溶融中の炭素と珪素の含有量を調整して鋳造する。その 際に炭素調整に石炭コークスや炭素棒などを珪素調整に Fe-Si 合金などが用いられる。しかし、炭素調整のための 加炭材の多くは、化石資源由来のものが多く、地球温暖 化の起因の一つであり、脱化石燃料やバイオマス利用な ど環境に配慮したグリーン鋳造の開発が求められている。

本研究室では、杉などの木質系バイオマスを基材とし たバイオコークス(以下、BICと略す)が加炭材の代替 可能であることを明らかにしている¹⁾。さらに、農業系 残渣である籾殻BICに加珪効果があることも明らかにし ている²⁾。しかし籾殻は、処分する際に嵩高く廃棄する 籾殻の量に対して多くの運搬費用や一時保管場所が必要 となる課題があることも指摘した。また、石炭コークス の代替燃料として利用した場合、籾殻の燃焼灰が通常の バイオマス資源よりも多く排出されるため後処理を十分 に考慮する必要性を指摘した。

本研究では、加炭効果のある木質系 BIC に燃焼灰処分 に課題の残る籾殻灰を混入することにより、配合比率を 変化させ加炭・加珪効果への影響を調査し、グリーン鋳 造への可能性を検討した。

【バイオコークス化条件の抽出】

Table 1	Specifications	of materials	(wt.%)
	Specifications	or materials	\ W L./U

1			,	,
	С	Н	Ν	Si
Rice husk	43.48	5.89	0.48	14
Rice husk ash	0.84	< 0.1	< 0.05	44

の諸特性を Table 1 に示す。籾殻・籾殻灰混合 BIC の製 造条件は籾殻、籾殻灰を各 1mm 以下に粉砕し、水分量を 約 10wt.% に調湿した。調湿した材料を φ 48mm のシリ ンダーに詰め、22MPa で加圧しながら 180℃まで昇温し、 15 分保持した。保持後、30 分間空冷し取り出した。各割 合で製造を行った結果を Fig.1 に示す、籾殻に対し籾殻灰 の割合を増やしていくと見かけ密度が小さくなり、50wt.% 以上混合させると BIC に亀裂が生じた。この結果より本 実験では籾殻・籾殻灰混合 BIC の割合を 50:50 とした。

製造した籾殻 BIC と籾殻・籾殻灰(50:50) 混合 BIC の冷間圧縮強度を測定した結果、籾殻 BIC は 96MPa で あったが、籾殻・籾殻灰(50:50) 混合 BIC は 32MPa となった。籾殻が燃焼した際に、籾殻中のリグニンを焼 失したため、籾殻灰を混合させると結合力が小さくなっ たと考えられる。しかし、キュポラ炉での使用の際に求 められる 20MPa を超えていることから、BIC としての 条件は満たしているといえる。

【籾殻・籾殻灰混合 BIC を用いた鋳造に おける加炭、加珪効果】

実験方法

籾殻・籾殻灰(50:50)混合 BIC を 10 個(各 100 g)

8				
Ash: 30wt. %	Ash: 40wt. %	Ash: 50wt. %	Ash: 60wt. %	Ash: 70wt. %
Height: 45. 9mm	Height: 46. 3mm	Height: 47. 3mm	_	_

原材料には籾殻(東大阪産)を用いた。籾殻と籾殻灰

Fig. 1 Result of changed the blending ratio of rice husk ash in BIC



Fig. 2 Schematic view of graphite crucible cross-section

と鋼くず(S45C) 5000 g、加珪材として Fe-75mass%Si 合金 42g を Fig. 2 のように黒鉛るつぼ(日本ルツボ株式 会社:#15)内にセットした。この際、溶解中に BIC が 浮上するため鋼くずを BIC より上にセットし鋼くずの重 みで浮上を抑えた。このるつぼを高周波誘導溶解炉にて 1500℃まで昇温させ、有炎燃焼終了後 300sec 毎に分析用 鋳型に流し込み、微量金属分析 -SPECTROLAB にて化 学組成を調査した。

実験結果

溶解開始から35分後より5分毎に分析用金型に鋳込 んだ。化学組成の分析結果をTable 2に示す。木質 BIC や竹 BIC を用いた溶解では溶解開始から鋼屑が溶け落 ち、BIC は熱により分解されていくが、籾殻・籾殻灰混 合BICを用いた溶解ではBICがるつぼ内でガラス状にな り、るつぼの底に残り、十分な溶解を行うことができな かった。また、籾殻灰のC量は低いため加炭効果は見ら れなかった。加珪効果も小さいことから籾殻・籾殻灰混 合(50:50) BIC 単体での鋳造は不可能であると判断した。

そこで、C量が 49.92% あり加炭効果の高い杉 BIC と 籾殻・籾殻灰混合(50:50) BIC を混合した鋳造を行う こととした。

Table 2 Chemical composition of cast iron (wt.%)						
Elapsed time (min.)	С	Si	Mn	Р	S	Ν
35	< 0.5	0.59	0.614	0.0144	0.0085	0.012
40	< 0.5	0.74	0.597	0.0150	0.0089	0.014
45	< 0.5	1.33	0.567	0.0191	0.0123	>0.015
50	< 0.5	1.10	0.586	0.0171	0.0103	>0.015

【杉 BIC と籾殻・籾殻灰混合 BIC を用いた 鋳造における加炭、加珪効果】

実験方法

目標組成をC:3.4wt.%、Si:2.4wt.%とし、FC200相 当の鋳鉄を製造することとした。前章の実験結果とこれ までの杉 BICを用いた実験結果より、溶解材料の配合を 杉 BIC 5 個(各100g)、籾殻・籾殻灰(50:50)混合 BIC 5 個(各100g)と鋼屑 5000g、Fe-75mass%Si合 金112g、加炭材 63gとした。溶解実験の方法は前章と 同様とした。

実験結果

溶解開始から25分で溶け落ちたため、25分から5分ご とに分析用金型に溶湯を鋳込んだ。化学組成の分析結果 をTable 3に、炭素量、珪素量をグラフ化したものFig. 3に示す。

 Table 3
 Chemical composition of cast iron (wt.%)

Elapsed time (min.)	С	Si	Mn	Р	S	Ν
25	3.33	1.75	0.6963	0.0198	0.0140	0.0040
30	3.41	1.94	0.6880	0.0215	0.0154	0.0024
35	3.42	2.03	0.6817	0.0215	0.0151	0.0021
40	3.43	2.14	0.6790	0.0224	0.0151	0.0024
45	3.48	2.21	0.6760	0.0225	0.0154	0.0027
50	3.47	2.28	0.6733	0.0227	0.0154	0.0028
55	3.40	2.34	0.6713	0.0232	0.0153	0.0031
60	3.42	2.37	0.6723	0.0233	0.0156	0.0036



Fig. 3 The change of carbon and silicon amount in a case of using blended BIC with casting (wt. %)

Fig. 3より、溶解開始から 45 分で炭素量は最大となり 目標組成 C: 3.4wt。%の値となった。しかし、珪素量は 溶解開始から 60 分経っても目標組成 Si: 2.4%を満足す ることができなかった。さらに溶解を続けると珪素量が 上がっていくと推測されるが、60 分以上溶解を行い、珪 素量が目標組成に達したとしても、本研究では実際に鋳 造業界での化石資源の代替を考えているため、60 分以上 は一般的な鋳造工場での溶解時間より長くなるため、コ スト負担の大きくなる溶解時間の延長は考えない。

以上のことから、炭素量が最大値となった溶解時間を 45分とし、加珪量を再調整して FC200 を鋳造すること とした。

【杉 BIC と籾殻・籾殻灰混合 BIC を用いて 鋳造した鋳鉄の機械的性質】

1. 実験方法

機械的性質を調査する際も同様に FC200 片状黒鉛鋳 鉄とし、炭素量 3.4wt.%、珪素量 2.4wt.% を目安とした。 溶解時間を最適時間である 45 分として行うため、前章 の加炭量と加珪量から材料の配合を再調整した。なお、 スラグ除去後、Fe-75mass%Si 合金 60g を用い、鋳込む 直前に接種する。以上を考慮し、配合量を杉 BIC 5 個、 籾殻・籾殻灰(50:50) 混合 BIC 5 個(各 100g)と鋼 屑 5000 g、Fe-75mass%Si 合金 120g(そのうち接種用 60g)、加炭材 63g とした。

機械的性質および組織観察を行うため、シェル鋳型と 分析用金型に溶解時間 45 分で鋳込んだ。引張試験片は JIS 規格 Z2201 8 号試験片の 8c とし、金属材料引張試験 方法は JIS Z2241 で行った。

2. 実験結果

Table 4 に化学組成の分析結果、引張試験結果、ブリネルかたさ試験結果を示す。

炭素量は計算値よりも少し低くなったが、加炭効果が 確認できた。また、珪素量も計算値よりも少し低くなっ たが、加珪効果が確認できた。機械的性質は、FC200の JIS 規格である引張強さ 200MPa 以上となり、ブリネル 硬さも 233 以下となり、機械的性質の条件を満たすこと ができた。次に金属組織を観察した結果をFig.4に示す。 左図を見ると黒色の A 型黒鉛が均一に分布している。

Table 4Chemical composition, Tensile strength and
Brinell hardness of cast iron (wt.%)

С	Si	Mn	Р	S	Ν
3.29	2.33	0.6680	0.0203	0.0135	0.0044
Tensile strength (MPa)			Brinell hardness (HB)		
256				181	



Fig. 4 Microscopic structure of cast iron (3wt_o % Nital etched)

右図の拡大写真を見ると基地組織はパーライトであり、 フェライトの析出はほとんど見られない。このことから、 籾殻・籾殻灰(50:50)混合 BIC で加炭、加珪すること が可能であり、製造した鋳鉄は FC200の JIS 規格を満足 することができた。

【考察】

本研究では籾殻・籾殻灰混合BICを鋳造に用いた結果、 加炭効果は得られず鋳造はできなかった。籾殻の炭素量 は43wt.%であったが、籾殻灰の炭素量は0.8wt.%であ り、混合することでBIC中の炭素量は約22wt.%と低く なったことが原因である。そこで杉BICと籾殻・籾殻灰 混合BICを50:50で混合して用いることで加炭、加珪 効果を得ることとした。FC200を目標として製造した鋳 鉄の得られた加炭効果と加珪効果を考察した。

鋼屑(S45C)に含まれる炭素量は0.45wt.%であり、溶 解後の鋳鉄の炭素量は3.29wt.%であったので、加炭量は 2.84wt.%である。この内、加炭材(C量:99wt.%)から の加炭量は、加炭材の歩留まりを95wt.%とすると、加 炭材を63g 添加した場合、

 $63g \times 0.99 \times 0.95 = 59.3g$ (1)

の炭素が加炭材によって鋼中に添加されたことにな る。加炭材は溶け落ちと同時に溶融されたと仮定すると、 加炭材による加炭量は、

59.3 g / 5000g = 0.0119 = 1.19% (2)

全体の加炭量から加炭材、鋼屑からの加炭量を引くと 加炭量が求まる。

$$3.29 \text{ wt.\%} - 1.19 \text{ wt.\%} - 0.45 \text{ wt.\%} = 1.65 \text{ wt.\%} \quad \cdots \quad (3)$$

以上の計算により、杉 BIC と籾殻・籾殻灰混合 BIC を 500g ずつ用いた結果、1.65wt.%の加炭効果が得られ た。この値から、BIC の炭素量の歩留まりを考えると 16.5wt.% である。これまでの研究で木質や竹を用いた BIC の歩留まりは約 25wt.% であった³⁾。本実験で用い た籾殻・籾殻灰混合 BIC からの加炭効果は無いことか ら、この加炭効果は杉 BIC からの加炭であるといえる。 杉 BIC からの加炭効果が小さくなった理由は、籾殻灰の SiO₂ と杉の炭素が溶解中で酸化還元反応を起こし、SiO₂ の O₂ が結合し CO₂ がガスとして排出されたためである と考えられる。

次に加珪量を考察する。溶解後の鋳鉄の珪素量は

2.33wt.% であり、この内、Fe-75wt.%Si 合金からの加珪
 量は、加珪材の歩留まりを 95wt.% とすると、加珪材を
 120g 添加した場合、

$$120g \times 0.75 \times 0.95 = 85.5g$$
(4)

の珪素が加珪材によって鋼中に添加されたことになる。 加珪材は溶け落ちと同時に溶融されたと仮定すると、加 珪材による珪素量は、

85.5 g / 5000g = 0.0171 = 1.71% (5)

全体の珪素量から加珪材、鋼屑からの珪素量(0.23wt.%) を引くと、BIC からの珪素量が求まる。

$$2.33$$
wt.% - 1.71 wt.% - 0.23 wt.% = 0.39 wt.% ... (6)

以上の計算により、0.39wt.%の珪素効果が得られた。 この値から、籾殻・籾殻灰混合 BIC の珪素量の歩留まり を考えると 13.4wt.% である。Fe-75wt.%Si 合金の歩留ま りは約 95wt.% であるので、籾殻・籾殻灰混合 BIC の歩 留まりは Fe-75wt.%Si 合金の約 14% であり、代替を考え ると約 6 倍の量が必要である。

以上の結果より、混合 BIC による加炭材、加珪材の効 果は得られたが、歩留まりは低く、全量の代替は難しい ことがわかる。今後、歩留まりの向上に向けた検討が必 要である。

【結言】

本研究では杉基材に籾殻灰を混合したBICを用いた鋳 造過程における加炭及び加珪効果を調査し、以下の結論 を得た。

 (1) 籾殻・籾殻灰混合 BIC の製造可能割合は籾殻灰含有 率 50% であり、その籾殻・籾殻灰(50:50) 混合 BIC の冷間圧縮強度は約 30MPa である。

- (2) 杉 BIC と籾殻・籾殻灰を混合した BIC を鋳造に用い ることで加炭、加珪効果が同時に得ることができる。
- (3) 鋼屑 5000g に対し、杉 BIC500g、籾殻・籾殻灰(50:50) 混合 BIC500g を添加することで、C:1.65wt.%の加炭効果、Si:0.39wt.%の加珪効果を得る。
- (4) 杉 BIC と籾殻・籾殻灰を混合した BIC を同時に添加 すると、籾殻灰の SiO₂ と杉の炭素が溶解中で酸化還 元反応を起こし加炭効果が低下する。
- (5) 杉 BIC と籾殻・籾殻灰を混合した BIC を鋳造に用い て製造した鋳鉄は FC200 を満足し、一般鋳鉄に遜色 のない機械的性質を有する鋳鉄を得ることが出来る。

以上の結果より、杉基材に籾殻灰を混合した BIC に は加炭及び加珪効果があり、籾殻・籾殻灰(50:50)混 合 BIC を鋳造で用いることで鋳造が可能であることがわ かった。これにより籾殻灰 BIC は鋳造における化石資源 の代替として使用することができ、今後、籾殻や籾殻灰 の有効活用に繋がる。

【謝辞】

本研究は、近畿大学理工学部機械工学科学生(当時) の藤井開斗君の協力を得て実施された。ここに謝意を表 します。

【参考文献】

- 1) 島田寛大:理工学部機械工学科卒業論文 (2018).
- 2) 渡辺耕太:理工学部機械工学科卒業論文 (2018).
- 3) 冨田義弘, 尾鼻美規, 井田民男:スマートプロセス学会誌, pp.289-294 (2014).

Basic of Infrared Spectroscopy and Its Application in Bio-coke Research

Supitchaya Cherdkeattikul, Yusuke Morisawa, Tamio Ida

(Bio-coke Research Institute, Kindai University)

Introduction

Traditionally, solid biofuels have been utilized for heating, household, and electricity applications, but these applications alone might not be enough to solve the carbon dioxide emission crisis. The Kindai biocoke (BIC) is similar to the traditional solid biofuels such as wood pellets but differs in production and functions. The BIC formation occurs under the subcritical water state, under about 20 MPa pressure, and at temperatures lower than 200 degrees °C. This results in a greater reacted product that is useful in the traditional uses for bio-fuels and extends to the iron and steel industry. The essential characteristics determination of the BIC product are similar to other solid-biofuels from some perspectives, such as transportation, but it is distinct in heating and mechanical functions.

The chemical reaction during the material's transformation is the basis of the products' characteristics. In the field of solid bio-fuel study, the reaction between lignocellulosic components: cellulose, hemicellulose, and lignin, is the fundamental transformation. Therefore, chemical compositions and their reactions are the heart of the material and product property. Bio-coke research institute began to study the reaction of lignocellulosic components under BIC formation from various types of woods, agricultural waste, etc., using the attenuated total reflectance technique alongside the Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR). Some of the results have been published in this article by Supitchaya et al. (1). The ATR-FTIR has been applied on the BIC surface and the Japanese cedar raw material in these articles.

However, several spectroscopy procedures can be applied in the BIC research. A basic understanding of electromagnetic radiation is essential in spectroscopy study. This article summarized the principal involved in infrared spectroscopy and measuring techniques that are useful for BIC transformation on the molecular scale.

[Electromagnetic Radiation and Molecular Vibration]

Electromagnetic Radiation

Electromagnetic (EM) radiation contains a certain amount of energy. The energy of the ultimate indivisible unit of radiation is called "Photon". All EM move at the speed of LIGHT. All waves move at speed equal to the wavelength times frequency. EM waves are created when atoms or molecules drop from a higher energy stage/level to a lower one (Emission). On the other hand, absorption phenomenal occurs when electrons absorb photons which causes them to gain energy and jump to higher energy levels. The energy of Photon (E) is defined as:

$$\mathbf{E} = h \frac{C}{\lambda} (\mathbf{J}) \tag{Eq.1}$$

where h = Planck's constant = 6.63×10^{-34} , C = speed of light, $\lambda =$ wavelength.

Molecular Vibration

In the polyatomic molecule of organic material, two or more atoms connect through a covalence bonding. The molecule vibrates in normal modes (natural vibration) when the molecule absorbs energy. The number of the possible vibrational mode of a molecule depends on the number of atoms (N) in a molecule. The possible vibrational mode can be determined by 3N-5 for linear molecules and 3N-6 for non-linear molecules. There are two main modes of molecular vibration: stretching (symmetric and asymmetric) and bending (scissoring, rocking, twisting, and wagging) vibrations. The possible vibrational modes shown in the infrared spectrum of each molecule depend on the dipole moment of the molecule. Each molecule has its unique frequency vibration; thus, it will absorb energy (photon) with the same frequency when it vibrates.

[Infrared Spectroscopy and Sampling Technique]

Infrared Spectroscopy

Infrared (IR) spectroscopy is one of the most common analytical tools applied to study organic materials by studying the interaction of an object and electromagnetic light (radiation). The IR operates in the infrared region of the electromagnetic spectrum, ranging between 12800 to 10 cm^{-1} (800 nm to 1 nm). The spectrum detected from the infrared region is mainly the vibrational mode spectrum of the molecule, but the electronic and rotational modes can be detected as well (2). The molecule that has a difference in electric dipole moment will appear in the IR spectrum, called IR active, for example, O-H, C-H, N-H, C-O bonds. The fundamental IR spectroscopy involves Hooke's law, harmonic/anharmonic oscillator, and transitional vibration energy level (derived from Eq.1), which can be explained using quantum mechanics. Specific details are given in these textbooks (3,4). Spectrum range in the IR region can be divided into three areas, near-infrared region (NIR, 12,800-4000 cm⁻¹), mid-infrared (MIR, 4000-400 cm^{-1}), and far-infrared (FIR, 400-10 cm^{-1}) with different applications and sampling techniques. MIR and NIR spectroscopy are among the most suitable tool for the quantitative and qualitative measurement of solid organic materials, such as food and wood products. Thus, these spectrometers are the most qualified analytical tools for BIC's chemical reaction investigation.

The MIR region provides the fundamental mode information of the molecular vibrations. The fundamental mode is the molecule's transition that exits from its ground state (v = 0), where it lives at room temperature, to the first excited state (v = 1) of vibrational energy states of the harmonic oscillator.

The most common MIR spectrometer is Fouriertransform infrared spectroscopy or FT-IR. In contrast, the NIR detects bands that cause the transition from the ground state to the 2nd (v = 2) or higher state. Primarily NIR absorbs the transitions of the overtones and combination modes.

Sampling Technique

Generally, spectroscopy consists of three main units: radiation sources, wavelength selector (monochromator), and detector see Fig. 1. These units differ in the various spectroscopy. The light source shines the light at the monochromator where the dispersive element, such as prism or diffraction grating, splits the light into a selected wavelength that incident to the sample. This incident light can be reflected off, absorbed by, or transmitted through a sample; the way the incident light changes during the interaction with the sample is characteristic of the sample. Sampling techniques are related to the fact that the incident light can be reflected off, absorbed by, or transmitted through a sample. The primary sampling techniques in IR spectroscopy are transmission, absorption, attenuated total reflection (ATR), and diffuse reflection. The matter state verifies the sampling techniques selection. ATR and diffuse reflection techniques are dominant for the solid material and sample. This article focuses on the ATR-FTIR application in BIC chemical transformation research.



[ATR-FTIR and Bio-coke]

ATR-FTIR is a rapid and non-destructive method that does not require further sample preparation.

Figure 2 shows the ATR sample setup where the infrared incident beam is shined at the ATR crystal that is contacted with the sample's surface, which is less dense. The beam is totally reflected at the crystal to the sample surface. The energy of light extends to the sample. The extended standing wave or evanescent wave on the sample surface is "attenuated". When the IR beam is "attenuated", the intensity of the IR beam is reduced by the measured sample. In the case of electromagnetic waves, attenuation takes place because of the photon absorption and scattering (only if there is a gap between the sample and ATR).

The Bio-coke research institute has performed BIC chemical structure measurement using ATR-FTIR to study the transformation in the fundamental mode. Diamond ATR type provides a clear signal throughout the MIR range when measuring the powder material and BIC (at the bottom and side surface). The measurement process starts by measuring the background sample (air). After that, the BIC sample was measured. The difference between background and sample measurement is the collected data.

The advantage of this method is that we can measure the side surface of BIC samples without damaging them at a depth of penetration (D_p in Fig. 2). This D_p depends on the wavelength, the refractive index of the diamond crystal, and the beam entering angle (red arrow). Note that regular spacers are not suitable for the top or bottom surface BIC measurement because of the uneven surface on the spacers. Fortunately, the side surface of the BIC is perfect for the ATR-FTIR method, which can apply to BIC as small as 4 mm size (Bruker, FTIR spectrometer model Alpha). The handle ATR-FTIR can be used for the industrial size and laboratory size BIC that is bigger than 12 mm.

Figure 3 shows the green tea (GT) and Japanese cedar (JC) spectra and their BIC products spectra. All of the spectra are average raw data (15 times replications). Both graphs' first peak from the left-hand side is located in the O-H stretching area (3600-3000 cm^{-1}). This region is major in the BIC investigation because it presents cellulose's crystalline and quasicrystalline structure, which significant changes in the BIC samples. It also detects the signal from lignin O-H as well. The C-H stretching region is the next area on the right, starting from 3000-2700 cm⁻¹. In this figure, the C-H bands' shapes are clearly different. GT bands appear as a doublet, but the JC peak is like a narrow bell curve. These C-H peaks can be complicated to identify the origin. The dominant intensity of peaks in this region originates from lignin and fat (in the case of lignocellulosic materials). The IR spectrum does not detect any signal within the 2700-1800 cm⁻¹ region because there is a tiny amount of N in the materials. The C=C in this region is due to the symmetrically functional group. Peaks occurred in 1800-1700 cm⁻¹ regions are owing to the C=O from hemicellulose molecule.

The C=O transformation likely presents under the influence of heat if the raw material contains a decent amount of hemicellulose. The investigation of the region from 1700 to 1100 cm⁻¹ is crucial as the O-H stretching region because the transformations of lignin are located in this area. For example, the aromatic skeletal changes around 1650 to 1500 cm⁻¹. Lignin units' reactions of the



Fig. 2 ATR solid sample setup





BIC are significant because of the production process under the subcritical water state.

The comparison between raw materials and BIC products, or between BIC formed under different conditions, is tricky because the raw data cannot be analyzed directly, especially in the fingerprint region where many fundamental bands occur.

(Data Analysis)

As seen in Fig. 3, the beginning and end of the raw spectrum in both pictures are not at the same level. Normalization is a statistical procedure that reorganizes the spectra to be compared. The normalization within the small or target range makes it easier to distract the valuable information. Second derivative and chemometric techniques (PCA, PCR, CLS regression, PLS) generally apply in spectral analysis. The combination between



Fig. 4 Second derivative spectrum of the targeted O–H range of green tea BIC made from different temperature

normalization and these techniques has been used in the BIC research.

Figure 4 is an example of the normalized and second derivative spectra. In this figure, the authors pick up only the spectra in the O-H stretching region in the MIR range (from 3600 to 3200 cm⁻¹) to analyze. These three spectra were collected from the GT BIC that was produced under different forming temperatures. The O-H stretching region of Fig. 3 (a) seems like a broad peak. However, the second derivative spectra in Fig. 4 reveal the hidden peaks within this broad peak. Figure 4 shows some differences in the intensity of GT BIC such as the peaks at 3271 cm⁻¹ (intrachain, O₂-H₂...O₆), 3299 cm⁻¹ (coupled of O₂-H₂...O₆-H₆...O₃-H₃...O₅), and 3402 cm⁻¹ (interchain, O₆-H₆...O₃). Peak location shift (3365 to 3342 cm⁻¹) is also presented in this second derivative result.

[Reference]

- Cherdkeattikul S, Morisawa Y, Ida T. Surface Structural Transformation of Pre-carbonized Solid Biomass from Japanese Cedar via ATR-FTIR and PCA. Analytical Sciences. 2020; 36.
- Ozaki Y. Infrared Spectroscopy—Mid-infrared, Nearinfrared, and Far-infrared/Terahertz Spectroscopy. Analytical Sciences. 2021;37 (9):1193-212.
- McQuarrie DA, Simon JD. Physical Chemistry: A Molecular Approach 1st Edition. University Science Book; 1997.
- Hasegawa T. Quantitative Infrared Spectroscopy for Understanding of a Condensed Matter. Tokyo: Springer Japan; 2017.

汚泥バイオコークスの機能的特性及び取組事例

吉 國 幸 治、井 田 民 男

(近畿大学バイオコークス研究所)

【緒言】

近年、地球規模での環境問題が叫ばれており、特に地球 温暖化問題については、世界各国において様々な取り組 みが行われている。そのような中、我が国日本では、官 邸主導による地球温暖化対策推進本部において、2030年 までの二酸化炭素排出量削減目標を2013年度比46%減 とする目標が提示された。しかし、日本においては、化 石燃料消費比率が高く、その目標達成には、再生可能エ ネルギーの導入が必要不可欠である。そのため、再生可 能エネルギーとして太陽光、風力、バイオマスなどのエ ネルギーが研究されている。バイオマスエネルギーを化 石燃料代替エネルギーとする研究は、数多くされている が、特に石炭コークスに代替可能な再生可能エネルギー として、バイオコークス転換技術の発展が切望される。 バイオコークス(以下、BIC)は、主に高炉での使用を 想定し、開発されており、現状では、石炭コークスの約 30% を代替できることが検証されている。また他の固形 燃料が必要とされる場合においても、その代替が検証さ れており、様々な用途が想定される。しかし、更なる普 及、代替比率向上を目指すことが、再生可能エネルギー の普及につながり、そのためには、BICの更なる機能性 向上が必要とされる。

本研究所では、BICの更なる普及及び機能性向上を目 指し、様々な原料を用い、BICを試作し、その機能性の 検討を行った。

【汚泥バイオコークス】

BIC については、光合成由来のバイオマスであれば、 バイオマスの種類を問わず、農業残渣、食物残渣、工場 廃材等の未利用バイオマスを原料として使用することが できる。そのような中、下水汚泥については、日本にお いては、2006 年3月に閣議決定されたバイオマス・ニッ ポン総合戦略においても、バイオマスエネルギーとして 触れられており、その有効な利用が期待されている。現 状、下水汚泥については、その大半が、埋立、セメント 化、堆肥として使用され、エネルギーとしては一部、バ イオガス等に使用されている。しかし、下水汚泥につい ては、人間生活とは、密接であり、これをエネルギーと して、有効利用することは、世界のエネルギー問題、化 石燃料の使用削減、枯渇問題等、多くの問題が解決され るのではないかと考えられる。

本研究では、未利用バイオマスとしての下水汚泥の可 能性を探るべく、下水汚泥を原料としたバイオコークス を成形し、その特性について、検討を行った。

下水汚泥について

下水汚泥については、一般に下水処理場において発生 する最初沈殿池汚泥、最終沈殿池汚泥、混合汚泥、脱水 汚泥と言われる汚泥のうち、脱水汚泥を用いて、実験を 行った。この汚泥は、下水処理場の最終段階において、 発生するものであり、最終、汚泥乾燥機から排出される。 形状はペースト状であり、その含水率は約80wt%であ る。Fig.1に下水汚泥の熱分解特性を示す。これより他 のバイオマスと同様、約500K付近までの顕熱領域を持 ち、2つの発熱ピーク値を取ることがわかる。

実験結果と考察

BIC の外観を Fig.2 に示す。成形温度は、383K、直径



Fig. 1 Thermal decomposition characteristics of sewage sludge



Fig. 2 Observation of Biocoke made from swage sluge (Top, Side, Bottom)

は 20mm とした。成形された BIC は、黒色化し、比重 1.43 とかなり高いものとなった。

成形された BIC の機能的特性を得るため、常温圧縮試 験及び熱間圧縮試験を行った。圧縮試験は、島津製作所 製 AG-300kNX を用いた。常温圧縮試験及び、熱間圧縮 試験共に、円柱型の試験体の上面より載荷速度 1.5mm/ min. で荷重をかけ、圧縮試験を行った。熱間圧縮試験 は、窒素雰囲気下で行い、予加熱、定荷重区間では、高 炉内で掛かると推定される 0.1MPa を試験体に加え続け ながら、炉内温度を 973K に達するまで加熱する。炉内 が 973K に達した後、圧縮試験を行い、圧縮強度を得た。

常温における圧縮強度は、約 29MPa となった。他のバ イオマスを原料とした BIC (緑茶 BIC は、約 70MPa) と 比較し、低いものとなっている。下水汚泥は、セルロー スが多量に含まれている。そのため、相対的にヘミ・セ ルロースは少なくなる。BIC の常温での圧縮強度は、ヘ ミ・セルロースに起因するため、他バイオマスを原料と する BIC と比較し、圧縮強度が低くなっていると考えら れる。しかし、鋳物用石炭コークスは、約 20MPa であ り、それとの比較では、高いものとなっており、その代 替に支障のないものとなっている。

熱問における圧縮強度は、約7MPaであった。これは、 他のバイオマスを使用したBIC(緑茶BICは、約4MPa) と比較し、かなり高いものとなっている。鋳物用石炭コー クスは、約10MPaであり、それには及ばないものの、高 炉での使用は約0.1MPaの強度が必要とされており、そ れを十分上回っていることがわかる。また、BICの更な る機能性向上のためには、高温雰囲気下における圧縮強



度の向上が必要とされるが、この BIC は、他のバイオマ スを原料とする BIC と比較し、かなり強度の高いものと なっており、石炭コークスの代替比率向上が期待できる と考えられる。

次に燃焼試験を行った。燃焼試験は、約973K、空気流 量10NL/minの空気雰囲気においてBICを加熱し、その 重量変化を測定した。Fig.3に燃焼試験結果を示す。こ れより、約5min.程度ガス化による燃焼が行なわれ、そ の後、その5倍程度の長さのチャー燃焼が行なわれてい ることがわかる。

【結言】

下水汚泥を原料としてBICが成形できることがわかっ た。そして、そのBICの外観は、黒色化し、比重は1.43 と高いものであった。また、その機能性としては、常温、 高温雰囲気下においても、石炭代替として支障のない強 度を持つことがわかった。特に、高温雰囲気下における 圧縮強度は、他のBICと比較し、かなり高いことがわっ た。BICの燃焼は、ガス化による燃焼より、約5倍の長 さのチャー燃焼を行う。



Fig. 4 Observation of Biocoke made from Tenkasu (Formation Temperature 393K, 423K,453K, 473K,493K)



Fig. 5 Observation of Biocoke made from Okara (Top, Side, Bottom)





【恵庭研究所における取組】

恵庭研究所においては、様々な原料を用い、BIC の試 作を行っている。以下にその一部の外観を示す。試作に おいては、発熱量向上、比重の向上等の BIC の機能性向 上のため、原料を複数混ぜて試作する場合もある。

また、恵庭研究所には、分析装置もあり、日々、教員 の研究から、学生研究まで、様々な用途で使用されて いる。その中で、島津製作所製 TG/DTA 同時測定装置 DTG-60A を用いたバイオマスの熱分解特性のデータを 一部、示す。

Fig. 7、8に示す天かす、おからの熱分解特性には、そ れぞれにバイオマスを含んでいるため、2つの発熱ピー



Fig. 7 Thermal decomposition characteristics of Tenkasu



Fig. 8 Thermal decomposition characteristics of Okara

クを持つバイオマスの特徴が表れている。

上記のように、バイオマスは2つの発熱ピーク値を持 つとともに、約380Kから500K付近までの顕熱領域が存 在する。しかし、数多くのバイオマスについて熱分解特 性を分析したが、Fig. 9に示す赤唐辛子については、顕 熱領域が存在せず、温度上昇に伴い、なだらかに重量減 少していることがわかる。通常、BIC では、この顕熱領 域で成形するものとされており、赤唐辛子については今 後の研究課題とされる。



Fig. 9 Thermal decomposition characteristics of Red pepper

【参考文献】

- 遠藤銀朗,野池達也,松本順一郎,嫌気性消化の酸生成相 におけるセルロースとグルコースの分解特性,土木学会論 文報告集,第325号,1982年9月,pp.61-68.
- 2)井田民男,水野論,渕端学,難波邦彦,村田博敏,次世代 バイオ固体燃料:バイオコークスの熱間特性,日本機械学 会2012年度年次大会講演論文集,G080011
- 3) 渕端学,赤藤雄也,水野論,井田民男,高密度バイオマス固体燃料の炭化・燃焼特性,スマートプロセス学会誌, Vol.3, No.5 (2014), pp.295-301
- 4)上林正則,水野諭,井田民男,農業残渣バイオコークスの 圧縮強度特性,日本機械学会環境工学シンポジウム講演論 文集,Vol.26 (2016),215

社会貢献活動



令和2年度(2020年度) バイオコークスカー使用実績

【オープンキャンパス】

日付	7月26日(日) 8月23日(日) 9月27日(日) 3月21日(日)
概要	本年度のオープンキャンパスにおいて、バイオコークスカーの展示ならびに製造実演を行った。
	<image/>
イベント風景	<image/>

【実験用バイオコークスの製造】

日付	通年
概要	31 号館の機械工作実習工場前にて、バイオコークスカーを用いて溶解実験用のバイオコークス製造を実施した。

近畿大学バイオコークス研究所報告

第19号 2021

令和3年12月1日印刷 令和3年12月1日発行

発行者 近畿大学バイオコークス研究所 印刷所 近畿大学 管理部 用度課(出版印刷)

