果樹皮を原料とするバイオコークスの形成特性 ～ ASEAN 諸国との果樹貿易から産出される未利用バイオマス資源の有効活用～

Forming Properties of Bio-coke Using Fruit Peels as Raw Material

～Effective Utilization of Unused Biomass Resources Obtained from Imported Fruit from ASEAN Countries～

村田 博敏*・土中 夏樹**・水野 諭***

サンチェス エドムンド Jr.***・難波 邦彦****・井田 民男**

Hiroto MURATA, Natsuki HANAKA, Satoru MIZUNO, Edmundo Sanchez Jr., Kunihiro NAMBA and Tamio IDA

(Received August 13, 2014)

In recent years, the development of bio-energy in cooperation with an ASEAN country is a very important issue for both participating countries, which would be able to build a win-win relationship. ASEAN countries have a large amount of unused biomass resources. However, raw biomass business does not seem to work well based on experience unless a new technology is introduced. The Bio-coke (referred to as BIC) is a domestic energy technology in Japan. In this study, Bio-coke made from unused resources of fruits that are imported in large quantities from ASEAN countries is being focused. The compressive strength measured for Banana peel Bio-coke was 98.4 MPa at initial moisture of 1.81 mass% while the Orange peel Bio-coke measured 167.0 MPa at initial moisture of 0.52 mass%. Meanwhile, the apparent Yang's modulus ratio based on cool compressive test for the former is about 4.0 GPa and 4.5GPa for the latter. Through hot compressive test at 973 K, 8 MPa was recorded for Banana peel Bio-coke and about 4.2 MPa for Orange peel Bio-coke.

Key Words: Biomass, Bio-coke, ASEAN, Unused Biomass Resource, Fruit

1. 緒言

エネルギー問題は、国家、民族闘争の盾となり国際的に深刻化している。バイオマスを資源とする再生可能エネルギーの創出は、喫緊の課題である。¹⁾²⁾

我が国では、平成 12 年に閣議決定されたバイオマス・ニッポンによる統合的な国家プロジェクトに始まり、バイオマス有効利用技術として主にエタノール化による石油燃料代替や、メタンガス化発電による電力代替の技術開発が進められているものの、原料を食糧と競合しない木質系バイオマスを対象にするなど、転換技術的に大きなハードルがあり、10 年経過しても実用化には至っておらず、また発酵後の液肥や滓分の処理問題などの課題も時とともに浮き彫りとなり、普及しない状態に陥っている。

一方、固体化石燃料のバイオマス利用による代替化技術の適用は、あまり進められていない状況であるが、石炭を

はじめとする固体化石燃料は電力・鉄鋼・鋳物業界等において広範に使用されている燃料であり、特に鉄鋼・鋳物業界においては、世界的に旺盛な鉄鋼需要に起因する石炭コークスの需要の高まりと、二酸化炭素に代表される温室効果ガス削減ニーズとあわせ、石炭コークスのバイオマス固形燃料による代替ニーズが高まっている状況にある。

バイオコークス（以後、BIC と称す）の商業化は、平成 24 年度からスタートしている大阪府森林組合（森林資源）からの豊田自動織機（キュボラでの石炭コークス代替燃料としての消費）への供給によりバイオマス収集からエンドユーザまで再生可能エネルギーとして技術的に成立することが実証された。しかし、昨今の石炭コークス安値において日本経済の復活をエネルギー基盤から支えるためには、より安いエネルギー資源価格での供給が必要不可欠となっている。

再生可能エネルギーを代表するバイオエネルギーである

* (株)ナニワ炉機研究所 開発部（〒 579-8037 大阪府東大阪市新町 12-34）

NANIWA ROKI Co., Ltd R & D department (12-34, Shinmachi, Higashiosaka, Osaka, 579-8037 Japan)

** 近畿大学理工学部（〒 577-8502 大阪府東大阪市小若江 3-4-1）

Kinki University, Faculty of Science and Engineering (3-4-1, Kowakae, Higashiosaka, Osaka, 577-8502 Japan)

*** 近畿大学 バイオコークス研究所（〒 577-8502 大阪府東大阪市小若江 3-4-1）

Kinki University, Research Institute of Biocoke (3-4-1, Kowakae, Higashiosaka, Osaka, 577-8502 Japan)

**** 大阪府立大学工業高等専門学校（大阪府寝屋川市幸町 26-12）

Osaka Prefecture University College of Technology (26-12 Saiwai-cho, Neyagawa, Osaka, 572-8572 Japan)

が、主に食糧として生産され、ASEAN 諸国では、大規模生産が可能であり、世界へ貿易される。そのバイオマスのほとんどは、食用部なので残渣しないが、非食用部も同時に貿易され、各国に散在する。BIC 技術は（国内・国際特許（PCT/JP2006/300985 基本特許：特許第 4088933 号）、原料に依らずすべてのバイオマスからバイオコクス化が可能であるため、バナナとミカン等の皮も未利用の新エネルギー資源として期待できる。

このような果樹皮の潜在量を推定するには、食糧としての生産統計量から推算することができる。生産世界のバナナの生産量は、2011 年で約 1 億トンである。これは、年々増加しており 2005 年の約 7,900 万トンから約 25 % も増加している。そのうち日本には、約 110 万トンが輸入されており、今後も貿易量が増えることが予想される。現状、業務用でも家庭用でもバナナの約 40 % を占める皮の非可食部は、廃棄されているのみであり、カスケード利用すらされない、ほぼ活用できないバイオマス資源として認識されている。^{3),4)}

つまり日本だけでも年間約 44 万トン、含水率 90 % として乾燥重量にして年間約 4.4 万トンが廃棄されていることになる。国内の鋳物用・石炭コクス消費量を年間約 30 万トンとすると、約 15 % に相当する。これは、二酸化炭素排出換算で年間約 11 万トンが削減できることになる。

本研究では、身近な食材であるバナナおよびミカンの皮の非可食部を BIC 化し利用するために、そのバイオコクスの形成特性、機械的な材料特性を分析することにより石炭コクス代替としてのポテンシャルを導き、その可能性を検討した。

2. 実験手法と成型条件

2.1 実験手法

BIC の成型装置を Fig.1 に示す。成型装置の主要部分は、手動式油圧プレス機、環状型電導電気炉、反応シリンダー、デジタル式温度コントローラーにより構成されている。また、電気炉内部にセットされる反応シリンダーの構成を示している。

前処理工程においてバイオマスを数 mm 程度に粉碎し、初期含水率を調湿し、反応シリンダーに充填し、成型工程に入る。成型工程では、加圧力、加熱温度、加熱時間、冷却時間が重要な因子となる。Fig.2 にその経過時間における加熱温度と加荷重の関係を示す。成型は、各初期含水率に調湿したバイオマスに一定荷重を加え、加熱設定温度まで昇温する。設定温度に達してから、一定時間、加荷重と加熱温度を保持し続けその後、室温まで冷却し、シリンダーより取り出す。加荷重は、バイオマスに依らず 20 MPa の一定値で良いが、初期含水率はバイオマスの種類によって異なり、加熱温度は、初期水分値と加熱温度によって、加熱時間は BIC 直径によって異なり、最適値を見出す必要が

Fig.1 Equipment for Bio-coke forming.

Fig.2 Time chart for Bio-coke forming.

ある。

2.2 成型条件

本実験では、バナナの皮とミカンの皮を試料とした。まず試料を粒径 1 mm 以下に粉碎し、含水率をバナナの皮は約 0–12 mass%、ミカンの皮は約 0–7 mass% でそれぞれ約 1 mass% 毎に ± 0.25 mass% を許容範囲として調湿した。それぞれ、この含水率以上では、成型することができなかった。

内径 $\phi 20$ mm のステンレス製の反応シリンダーに試料を約 9 g 投入し、油圧プレス機にて 20 MPa の圧力で 15 分程度保持する。電気管状炉を用いて加熱し温度が 413 K になったところで約 6 分間温度を維持する。この加熱圧密を終了後、シリンダー温度が常温（約 300 K）になるまで空冷し成型物 BIC を取り出す。成型物はそのまま気乾状態で 1 週間程度保存する。

3. 機械的材料特性

BIC の機械的材料特性は、冷間（常温約 300 K）と熱間（973 K）での圧縮試験により評価した。圧縮試験装置の荷重速度

Fig.3 Cool and Hot compressive test machine.

1.5 mm/min を設定し、応力 σ -ひずみ ε 線図を得た。Fig.3 にその外観を示す。本試験機は、標準の圧縮試験機に 1,173 K まで加熱可能な大型の加熱炉により試験体を囲むように設置でき、加熱炉壁 1,173 K までの高温輻射を制御できる。炉内幅が 250 mm、炉内高さ 450 mm である。圧縮による破壊過程は、市販のデジタルビデオカメラで撮影し、その挙動を観察した。

熱間圧縮試験は、加熱試験炉内を窒素雰囲気状態にし、定荷重試験モードと高温圧縮試験モードを設定し行った。尚、熱間圧縮試験の試料には、冷間圧縮試験結果で得た最大圧縮強度の極大値での BIC を選択し行った。

熱間圧縮試験に関する詳細な手順については、文献 (5) を参照して頂きたい。

4. 実験結果と考察

4.1 熱分解特性

まず Fig.4 にバナナ、ミカンの皮のそれぞれの熱分解特性を示す。熱分解特性装置及び分析データの見方の詳細については、文献 (6) を参照されたい。化学的な組成は、バナナの皮は、総発熱量 18.07 MJ/kg、炭素 C:45.90、水素 H:5.38、窒素 N:1.54 (mass%) でミカンの皮は、18.04 MJ/kg、炭素 C:47.68、水素 H:5.60、窒素 N:1.58 (mass%) であり、その化学組成比率には差異がないことが分かる。

バナナの皮の 2 つの特性曲線は、極めて特殊な温度変化をしている。吸熱・発熱特性曲線は、3 つの極大値が存在

(a) Banana peel

(b) Orange peel

Fig. 4 Pyrolysis of raw biomass sample.

している。600 K 付近での極大値は、重量収率曲線と比して揮発性可燃成分であることが分かる。炭化領域では、2 つの極大値が出現している。710 K 付近での極大値は、通常のバイオマス同様、固定炭素成分によるチャー燃焼に起因していると理解できる。880 K 付近での大きなピークは、重量収率曲線が急激に約 10 % の重量変化が瞬時に生じていることから、温度範囲が少し低温側にずれているものの、ペクチン成分による高温性状と考える。灰分は、約 18 mass% と多く存在することが分かった。ペクチン成分のレモンからの抽出サンプルによる熱分解特性を Fig.5 に示

Fig.5 Pyrolysis of Pectin test sample in Lemon

Fig.7 Relationship of Maximum compressive strength with Specific gravity for Banana peel BIC as affected by variable moisture content.

Fig.6 Cool compressive strength characteristic of Banana peel BIC at 1.81 mass% initial moisture content

す。果実の中でもバナナに含まれるペクチン量は、研究にも歴史があるが化学的組成についての研究成果が多く、熱エネルギー利用、特に高温特性に関し着眼されていない。^{7),8)} 固定炭素は、1,000 K 付近で約 18 mass% 相当が急激に燃焼していることが分かる。このようにペクチンには、他のバイオマスにない高温特性があり、バナナの皮に含まれる約 880 K での発熱ピークがこれに相当しているものと考えられる。

ミカンの皮の熱分解特性は、通常のバイオマスの特性を表しているが、揮発成分が固定炭素成分よりも、極端に少なく、固定炭素成分のチャー燃焼が支配的であると理解で

きる。ミカンの皮には、ペクチンの影響は見られなかった。灰分は、約 5 mass% を得た。

これらの特徴的なバイオマスのそれぞれの BIC 特性を次に示す。

4.2 バナナの皮のバイオコークス特性 (BP-BIC) の冷間圧縮強度特性

BP-BIC の最高圧縮強度付近の初期含水率 1.81 mass% の応力-ひずみ (σ - ϵ) 線図を Fig.6 に示す。冷間での最高圧縮強度は、初期含水率 1.81 mass% で 98.4 MPa で見かけのヤング率は約 4.0 GPa を得た。最高圧縮強度は、石炭コークス 20 MPa に比して、約 5 倍の強度を有しているが、ヤング率はナイロン程度と低い値になっている。最高圧縮強度を超えると、破断時の撮影と破断面からせん断で破壊が生じる。破壊時には、その少し前に BIC 表面に亀裂が入り、斜め 1/4 rad (45°) 方向から瞬間破裂音と共にせん断現象により破裂する。比重は、バイオマスの真比重である約 1.5 に漸近している。

次に、初期含水率に対する冷間最高圧縮強度と比重の相関を Fig.7 に示す。図より、初期含水率約 2 mass% を極大値として最高圧縮強度は、その前後で共に急激に低減し、比重の変化は、初期含水率約 2 mass% 以下では、急激に減少しているが、2 mass% 以上では、緩やかな減少に留まることから、初期含水率の極値を挟んで成型状態が異なっていることが分かる。

初期含水率約 2 mass% 以下では、BIC 成型原理から急激に外れ、固形化が困難状態に進んでいる。このことは、BIC 成型原理の 1 つであるヘミ・セルロースが軟化し拡散

Fig.8 Cool compressive strength characteristic of Orange peel BIC at 0.52 mass% initial moisture content.

Fig.10 Cool compressive strength characteristic of Orange peel BIC at 5.91 mass% initial moisture content.

Fig.9 Relationship of Maximum compressive strength with Specific gravity for Orange peel BIC as affected by variable moisture content.

することによる接着効果が薄れていることが考えられる。一方、初期含水率約 2 mass% 以上では、含水量が多くなり過ぎたため、接着効果が低下したものと考えられる。

4.3 ミカンの皮バイオコークス (OP-BIC) の冷間圧縮強度特性

OP-BIC の冷間最高圧縮強度を示した初期含水率 0.52 mass% の σ - ϵ 線図を Fig.8 に示す。冷間での最高圧縮強度は、

初期含水率 0.52 mass% で 167.0 MPa で見かけのヤング率は、ひずみ率約 4.2 % で 4.5 GPa を得た。弾性曲線は、BP-BIC に比して直線的であり、約 1.7 倍の圧縮強度に達し、高硬度な固形物が成型された。破壊過程では、最高圧縮強度到達と同時に破裂音を伴ったせん断により、破壊された。

OP-BIC の初期含水率毎の冷間最高圧縮強度と比重の関係性を Fig.9 に示す。初期含水率約 3 mass% を境界に異なる成型現象により支配されていると考えられる。初期含水率 3 mass% 以下では、緩やかな変化はあるものの冷間最高圧縮強度は、比重の変化もなくほぼ一定値を保持している。一方、約 3 mass% 以上では、比重は一定値を保持しながら急激に冷間圧縮強度が約 1/4 にまで低下する現象を得た。これ以下では成型物を得ることができなかった。

まず、初期含水率が約 3 mass% 以下では、BP-BIC と比して考えると、灰分量の差により、圧縮強度の低下が生じなかったと推測する。灰分は、ケイ素等の無機質な集合体であり、成型過程の阻害となる。このため、OP-BIC では、約 5 mass% の灰分量であるため極端な圧縮強度の低下が生じなかったと考えられる。一方、初期含水率約 3 mass% 以上での成型挙動は、BP-BIC と同じ現象が生じているものとする。

しかし、初期含水率が多量限界付近では、延性性状が出現し、破壊過程がせん断現象ではなく膨張現象により、破裂音もなく崩れていく。Fig.10 に初期含水率 5.91 mass% の σ - ϵ 線図を示す。図より破壊点は、ひずみ率約 32 % で生じており、冷間最高圧縮強度に達した初期含水率 0.52 mass% と比すると約 1/7.6 まで縮みながら、半径方向に膨らんで破壊に至った様子を目視で観察した。

(a) Preheat test zone

(b) Hot test zone at 973 K

Fig.11 Hot compressive strength at initial moisture 2.12 mass% of Banana peel BIC.

(a) Preheat test zone

(b) Hot test zone at 973 K

Fig.12 Hot compressive strength at initial moisture 1.93 mass% of Orange peel BIC.

4.4 BIC 熱間圧縮強度試験特性

石炭コークス代替評価となる熱間圧縮強度試験結果を示す。試験体は、それぞれ冷間最高圧縮強度を示した初期含水率付近、Fig.11にはBP-BIC：2.12 mass%、Fig.12にOP-BIC：1.93 mass%で成型した結果を示した。それぞれ、(a)予熱・定荷重試験領域と (b) 熱間圧縮試験領域の結果を示す。

予熱・定荷重試験領域では、両試験結果とも同じ現象が生じていることが分かる。試験開始約20分(約580 K)までは1 mmほど膨張し、それ以降、2-3 mmほど収縮に転じていることが分かる。

BICは、約20分(580 K)までは、内部に閉じ込められている自由水分(初期含水率相当)が加熱され、膨張したものとする。一方、生木やペレットでは、約35分(炉内温度約773 K)で崩壊しこの高温強度試験に耐えられないことを確認している。また、絶乾燥状態に至ったBICは、自由水が排気された空間を埋めつつ(1 mmほど)、さらに、試験体が973 Kに近づくにつれガス化により空洞が生じ、その空洞を定荷重(0.1 MPa)で圧壊した結果である。

熱間試験圧縮試験領域では、最高値がBP-BICは約8.0 MPa、OP-BICが約4.2 MPaに達している。鋳物用石炭コー

クス (12 MPa) と比すと、それぞれ BP-BIC：約 67 %、OP-BIC：約 35 % に達しており、高温環境下で高硬度な成型物になっていることが分かる。

5. 結論

非可食部かつ未利用バイオマス資源であり、ASEAN 諸国より大量に輸入されているにも関わらず、熱エネルギー利用されていない果樹の皮、ここではバナナとミカンに焦点を当て、石炭コークス代替としてのバイオコークス特性について検証を行い、次の結果を得た。

- (1) バナナ皮のバイオコークスは、初期含水率が約 2 mass% を極大値として、機械的特性が急激に変化することを比重の変化と共に定量的に示した。その特性は、比重が約 1.5 に漸近し、冷間最高圧縮強度が初期含水率 1.81 mass% で 98.4 MPa、見かけのヤング率は約 4.0 GPa を得た。最高圧縮強度は、石炭コークスに比して、約 5 倍の高硬度を有していることが分かった。
- (2) ミカン皮のバイオコークスは、比重 1.42 で冷間最高圧縮強度は、初期含水率 0.52 mass% で 167.0 MPa、ヤング率は、ひずみ率約 4.2 % で 4.5 GPa を得た。弾性曲線は、バナナ皮のバイオコークスに比して直線的であり、約 1.7 倍、石炭コークスの約 8.4 倍の圧縮強度に達し、高硬度な固形物が成型された。
- (3) 石炭コークス代替評価となる 973 K 高温環境下での熱間圧縮強度は、冷間最高圧縮試験強度を示す条件下でバナナ皮バイオコークスは、約 8.0 MPa、ミカン皮バイオコークスが約 4.2 MPa を示した。高炉での指標が 0.1 MPa であるので、それぞれバナナ皮バイオコークスで

約 80 倍、ミカン皮バイオコークスで 42 倍の高硬度な成型物になっていることを示した。

謝 辞

本研究の成果の一部は、平成 25 年度経済産業省・貿易投資促進事業による「持続かつ再生可能なエネルギーにより自立した社会基盤産業を構築するための技術協力事業」の委託により実施された。ここに謝意を表します。

引用文献

- 1) 独立行政法人・国際協力機構・平成 24 年度協力準備調査 (BOP ビジネス連携促進)「ラオス国 BOP 訴求型の農林業由来バイオコークス製造販売事業準備調査」報告書 (2014).
- 2) 経済産業省・平成 25 年度貿易投資促進事業「持続かつ再生可能なバイオエネルギーにより自立した社会基盤産業を構築するための技術協力事業」報告書 (2015).
- 3) Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO): FAOSTAT – Production, Crops, Rice, Paddy, <http://faostat.fao.org/>
- 4) バナナ大学 <http://www.banana.co.jp/index.html>
- 5) 水野諭、オマー ペン ハミドゥン、井田民男、瀧端学、麓隆行、難波邦彦：もみ殻を原料とする高密度・高硬度固体燃料の常温・高温圧縮強度特性に及ぼす粉碎粒径の影響、スマートプロセス学会誌、**3-5** (2014) 269-275.
- 6) 水野諭、森田明宏、井田民男、難波邦彦、瀧端学、澤井徹：多様なバイオマス資源の組成・熱分解分析から抽出した特性とその相関、高温学会誌、**34-4** (2008) 153-159.
- 7) 木原芳次郎、川端晶子：栄養と食糧、**18-4** (1965) 258-262.
- 8) 川端晶子、澤山茂：栄養と食糧、**28-7** (1975) 395-402.