

リング媒体利用粉砕における粉砕容量が粉砕効率に与える影響の検討

高橋武彦¹, 森英明¹¹ 秋田県立大学システム科学技術学部機械知能システム学科

秋田県立大学では、バイオエタノール製造のためのリグノセルロースの微粉砕前処理技術としてリング媒体利用粉砕機を開発している。この粉砕機は、既存の振動型粉砕機における粉砕媒体をリング型の粉砕媒体に替えたものであり、リングの転動運動による粉砕挙動により高衝撃な粉砕が可能である。本研究では、杉を対象としたリング媒体利用粉砕機による60分粉砕において、バッチ式に粉砕する量を600 gから1200 gまで変更し、粉砕容器の容量に対する粉砕粉末の割合が粉砕効率に与える影響を検討した。粉砕した粉末は、粒度分布、見かけのかさ密度、酵素糖化率により評価した。その結果、600 gから1100 gまでの粉砕では、粉砕初期の20分で平均粒径が30 μ mにまで低下することが確認できた。加えて60分粉砕後の粉末の酵素糖化率の評価から、600 gから1000 gまでの粉砕では、酵素糖化率を80%程度に保つことが可能であることが分かった。この1000 gと言う粉砕量は、粉砕容器内の粗粉末の充填率85%に相当し、この程度の充填率がタンデムリングミルに適切な粉砕につながると考える。

キーワード: リグノセルロース, バイオマス, 杉, 粉砕, 酵素糖化

木質バイオマスは、リグノセルロースが主成分であり、セルロース、ヘミセルロース、リグニンから構成されている。そして、このセルロースとヘミセルロースは、酸あるいはセルラーゼ酵素により単糖であるグルコースやキシロースに加水分解できる。この糖を各種発酵に用いることで、燃料用エタノールや、生分解性プラスチックを得ることができる。しかし、木質バイオマスでは、強固な構造を有するリグニンが、セルロース、ヘミセルロースを糖に変換する加水分解反応の阻害要因となる。

秋田県立大学では、従来の振動ミルの粉砕媒体をリング媒体に替え、リングの転動運動により生じる大きな遠心力を利用して粉砕を行うリング媒体利用粉砕機（タンデムリングミル）を開発した；高橋ら(2010)；高橋ら(2012)。タンデムリングミルでの粉砕により、杉はもちろんのこと、稲わら、もみ殻などの様々なバイオマスで、セルラーゼ加水分解にお

いてセルロース、ヘミセルロースを単糖に変換する割合を高くできる結果を得ている；Takahashi et al (2014)。しかし、粉砕処理を行う際に、粉砕容器に入れる木質バイオマス量を多くすると、セルラーゼ酵素による加水分解が進まない、粉砕そのものが進まない、などの影響が表れてくる。

そこで、本研究では、タンデムリングミルで適切な粉砕が行える条件を明らかにするため、杉を粉砕試料として粉砕量を変えた粉砕試験を実施し、粉砕時間にともなう杉粉末の状態変化を調査し、粉砕量が粉砕効率に及ぼす影響を検討した。

実験手順

実験にはHV30型タンデムリングミル；Takahashi et al (2014) を使用した。粉砕試験におけるモータ回転数は1600 rpm、振動ベッドの振幅は6 mmとし

ている。粉砕試験に使用するバイオマスは杉粗粉末とした。杉粗粉末は、杉チップを粗粉砕し、含水率調整することで、粒径 2mm 以下、含水率 15%程度としている。粉砕試験では、粉砕時間を 60 分として、20 分毎に粉砕粉末のサンプリングを実施した。粉砕量は、600~1200 g まで 100 g ごとに変化させた。粉砕試験により得られたサンプルは、定量法により嵩密度を測定した後、粒度分布測定および酵素糖化試験により評価した。酵素糖化試験は、2 mL 酢酸バッファーに対して杉粉末 5%、セルラーゼ酵素 0.1%を混合し、50 °Cの恒温槽に入れ、150 rpm の振とう下で 48h 反応させて行った。ここでセルラーゼ酵素は、Novozymes 社製の Cellic® Ctec2 と、明治製菓ファルマ社製のメイセラージェの 2 種類とした。糖濃度の評価は、着色法の一つであるシェルーズ法により、グルコースを校正曲線として実施した。杉組成は、セルロース 39.6%、ヘミセルロース 28.4%、リグニン 31.5%とし、残りは灰分である。本研究では、セルロースとヘミセルロースを合計したホロセルロース 68%をベースとして、酵素加水分解により単糖が得られる割合を糖化率と定義した。

実験結果

図 1 にサンプリングした粉砕粉末の粉砕時間に伴う 50%通過粒径の変化を示す。600 g から 1100 g までの粉砕では、粉砕開始から 20 分で 50%通過粒径が 30 μm 程度に低下していることが確認できる。しかし 1200 g を粉砕した際は、30 μm 程度まで 50%通過粒径が到達するのに 60 分を要しており、明らかな粉砕速度の低下が確認できる。

図 2 に粉砕試験においてサンプリングした粉砕粉末の Ctec2 とメイセラージェの各酵素による糖化試験の結果を示す。Ctec2 による糖化試験結果では、粉砕時間の増加とともに糖化率も増加していることが確認できる。600 g および 700 g を粉砕した場合、初期の 20 分の粉砕で糖化率が 60%に達し、60 分の粉砕後では、80%を超える糖化率となっている。800 g~1000 g を粉砕した場合でも、60 分の粉砕後には 80%前後の糖化率に達しており、粉砕により酵素糖化に適する粉末に調製できていることが分かる。

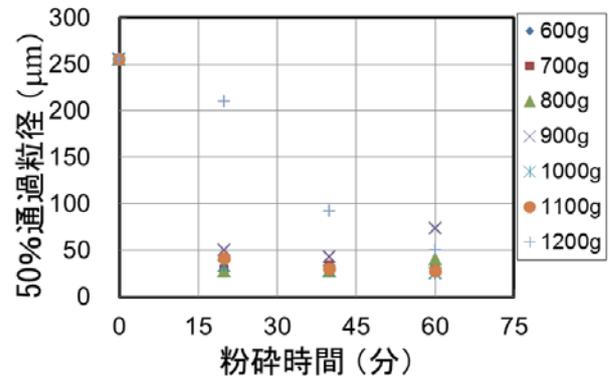
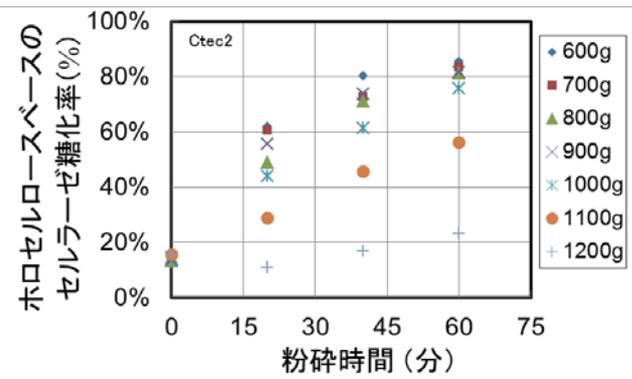
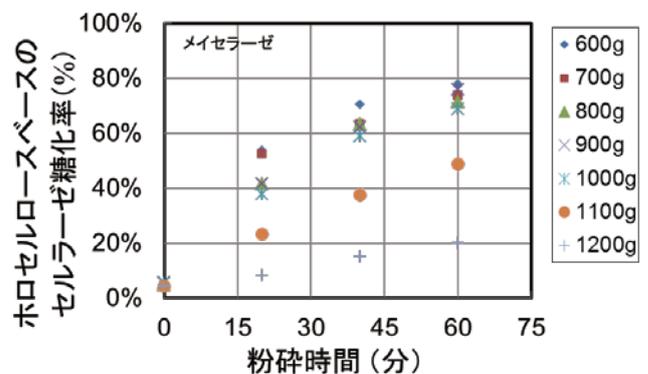


図 1 粉砕粉末の粉砕時間に伴う 50%通過粒径の変化



(a) Ctec2



(b) メイセラージェ

図 2 粉砕粉末の粉砕時間に伴うホロセルロースベースのセルラーゼ糖化率の変化

しかしながら、粉末量を 1100, 1200 g とした粉砕では、粉砕を継続しても糖化率がそれほど増加せず、60 分粉砕で、1100g で 56%、1200 g で 23%程度の糖化率となった。メイセラージェによる糖化試験結果においても、600 g~1000 g を粉砕した場合、60 分の粉砕後には 70%程度の糖化率に達している

が、粉末量を 1100, 1200 g とした粉砕では、粉砕を継続しても糖化率がそれほど大きく増加しない結果となった。Ctec2 とメイセラゼの糖化結果を比較すると、高い糖化率となる 600 g~1000 g での粉砕粉末で、Ctec2 による糖化率がメイセラゼに比べて 10 ポイントほど高くなる結果となった。

粉砕量に対する検討

タンデムリングミル粉砕における粉砕量の影響を評価するため、粉砕量基準で粉砕結果を整理した。図 3 に本実験で得られた粉砕量に対する 50%通過粒径の変化を示す。600 g から 1100 g までの粉砕では、粉砕開始から 20 分で平均粒径が 30 μm 程度に低下し、その後一部で凝集と考えられる粒径の増大が見られるものの、粒径は下げ止まりとなっている。しかし、1200 g の粉砕では、明らかに粒径の減少に時間を要しており、粉砕効率の低下が確認できる。

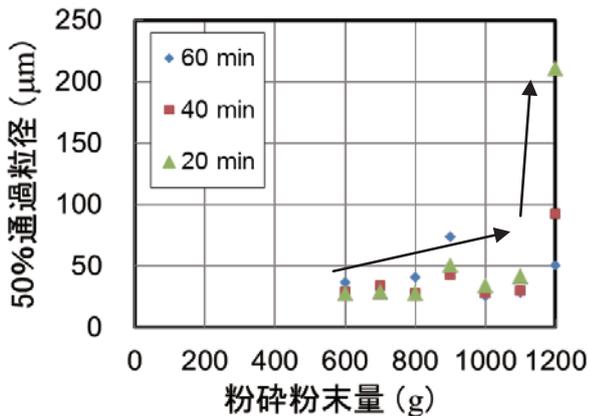


図3 タンデムリングミルでの粉砕量に対する 50%通過粒径の変化

図 4 に Ctec2 で酵素糖化試験を行った際の粉砕量に対する糖化率の変化を示す。600 g から 1000 g までの 60 分粉砕した粉末では、粉砕量が増加すると緩やかな糖化率の低下が確認できるが、その低下は僅かであり、糖化率としては 80% 付近を保っている。しかし、1100, 1200 g の粉砕では、糖化率の低下が確認できる。このことから、タンデムリングミルでの 1000 g まで粉砕では、粉末に対して粉砕力が同じように作用できているものと考えられる。

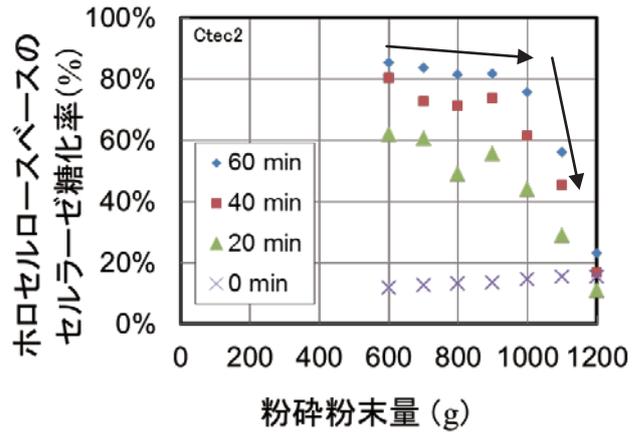


図4 タンデムリングミルでの粉砕量に対する糖化率の変化

次に、この 1000 g までの粉砕量が、粉砕容器の内部でのどの程度の空間を占めているのかを検討するため、粉砕容器の内部空間に占める杉粉末の割合を評価する。粉砕して得られた杉粉末の見かけの嵩密度を基準として、Ctec2 による糖化率を整理した結果を図 5 に示す。

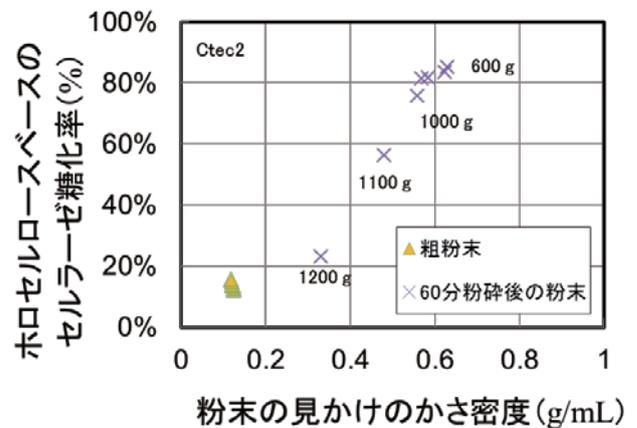


図5 タンデムリングミルでの粉砕量に対する糖化率の変化

粉砕前の粗粉末では、見かけの密度が 0.12 g/ml 程度であり、その糖化率は 13% となっている。1200 g を 60 分粉砕した粉末では、見かけの密度が 0.33 g/ml であり、糖化率は 23% である。この時の見かけの密度の変化は、単に粒径減少による効果であり、糖化率の増加が少ないことから内部構造の破壊までは生じていないものと考えられる。一方で、糖化率が 80% 程度となる 600 g~1000 g を 60 分粉砕した粉

末では、見かけのかさ密度が 0.6 g/ml にまで到達している。杉の原木を乾燥させた際の密度が 0.34 g/ml であることから、1.7 倍程度まで密になっており、セルロース、ヘミセルロース、リグニンで構成されている内部構造が押しつぶされるように破壊されていると考える。この見かけの嵩密度を元にして、粉砕容器内の空間に占める粉末の割合と糖化率の関係をプロットした結果を図 6 に示す。

砕試験を実施し、粉砕効率に及ぼす影響を検討した。その結果、HV30 型タンデムリングミルでは、1000 g/バッチを超えない粉砕量において、効率的な粉砕が可能であり、その量は粉砕容器の空き空間の 85% までの粗粉末の充填、もしくは粉砕後の粉末が占める割合が 20%程度であることに対応している。この充填率は、リングを用いた粉砕方式であるタンデムリングミルの粉砕における一つの指標となる。

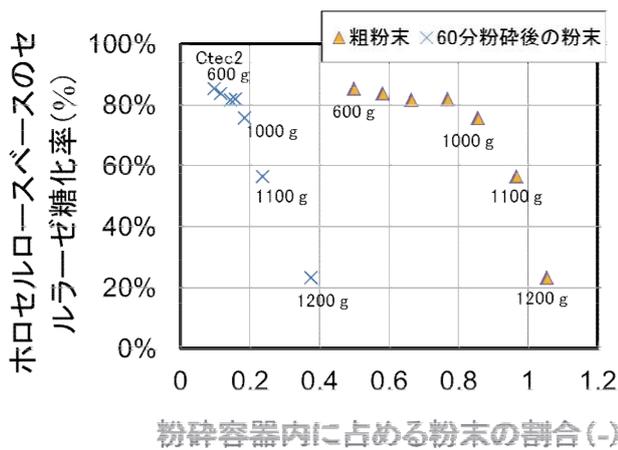


図 6 粉砕容器内の空間に占める粉末の割合と糖化率の関係

粉砕前の粗粉末を見てみると、600 g の粗粉末を入れた状態で、粉砕容器内部の空間は 50%程度埋まっており、1100 g を入れた状態ではほぼ 100%の空間が粗粉末で埋まっていることが分かる。60 分粉砕後には 1000 g までの粉砕粉末で、粉砕容器内に占める粉末の割合が 20%以下となっているが、それを超える粉末量では、糖化率の低下につながる事が分かる。これは、過剰な粉末の存在により、粉砕効率が低下したためと考えられる。

したがって、粉砕容器の空き空間の 85%までの粗粉末の充填、および、粉砕による粉末の減容化で空き空間の 20%程度の体積となる事が、効率よく粉砕を行う条件であると考えられる。

まとめ

本研究では、タンデムリングミルで適切な粉砕が行える条件を明らかにするため、粉砕量を変えた粉

謝辞

本研究は、秋田県立大学平成 26 年度学長プロジェクト研究費「科研費チャレンジ研究」の支援を受けて行った。ここに記して、謝意を表す。

文献

高橋武彦, 伊藤新, 遠田幸生, 伊藤一志, 小林淳一 (2010). 「木質系バイオマス微粉砕のための歯車型粉砕媒体利用粉砕機の研究開発」『日本機械学会論文集 (B 編)』76 (770) 1654-1660.

高橋武彦, 伊藤新, 遠田幸生, 伊藤一志, 小林淳一 (2012). 「木質系バイオマス微粉砕効率向上のための歯車型リング媒体利用粉砕機の研究開発」『日本機械学会論文集 (B 編)』78 (788) 905-916.

T. Takahashi, K. Ito, A. Ito, Y. Enda, M. Gochi, H. Mori, J. Kobayashi (2014). Tandem ring-mill pulverization benefits for enzymatic saccharification of biomass, *Renewable Energy*, 65, 146-151.

T. Takahashi, Y. Sato, K. Ito, H. Mori (2014). Effect of agitation speed on enzymatic saccharification of drypulverized lignocellulosic biomass, *Renewable Energy*, 62, 754-760.

〔平成 27 年 6 月 30 日受付〕
〔平成 27 年 7 月 31 日受理〕

Mill Volume Effect on the Pulverization Efficiency of a Vibration Mill that uses Ring Media

Takehiko Takahashi¹, Hideaki Mori¹

¹ *Department of Machine Intelligence and Systems Engineering, Faculty of Systems, Science and Technology, Akita Prefectural University*

A vibration mill referred to as a “tandem-ring mill”, in which cog-ring media are used in place of the ball medium of a conventional vibration mill, was developed to achieve high-impact pulverization of lignocellulose biomass for bioethanol production. In this study, we investigated the influence of pulverization on enclosed powder weight using a batch-type HV30 tandem-ring mill for 60-min pulverizations. The quantities of Japanese cedar powder used in the experiments were 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 and 1200 g. The pulverized powders were characterized on the basis of their mean particle diameter, powder density and enzymatic saccharification. The results indicated that, a mean particle diameter of approximately 30 μm was achieved after 20 min of pulverization of 600 to 1100 g of sample powder; in addition, the saccharification efficiency was maintained at approximately 80% during pulverization of 600 to 1000 g of sample powder. These pulverization conditions were equivalent to those in a mill chamber filled to 85% capacity with 1000 g of coarse powder. Therefore, the conditions of an enclosed powder filling rate of 85% and the use of coarse powder represent a suitable performance index for the tandem-ring mill.

Keywords: lignocellulosic biomass, Japanese cedar, pulverization, enzymatic saccharification