

Short Report

粉砕時の温度が木質バイオマスの乾式粉砕効率に与える影響の検討

森英明¹，大村幸正¹，進藤昌²，西田孝伸³¹ 株式会社奈良機械製作所，² 秋田県総合食品研究センター，³ 秋田県立大学生物資源科学部応用生物科学科

粉砕温度が木質バイオマスの粉砕特性に与える影響に着目した。粉砕物を杉とし、湿式および乾式の二つの粉砕方法を用いて粉砕特性の検討を行った。湿式粉砕は粉砕温度 100℃以下が保障されるが乾式粉砕は保障されない。乾式粉砕では粉砕筒を加熱し、粉砕筒温度を室温から 150℃までの一定温度に保持して粉砕した。得られた結果は次の通り。湿式粉砕の粉砕粒径のピークは 7~8 μm と、乾式粉砕の数 μm よりも一桁程度小さかった。しかしながら、湿式粉砕の糖化酵素 Ctec2 による糖化率は 50%程度で、乾式粉砕の 80%よりもかなり低かった。杉の糖化率に対する熱的な影響を調べるために、微粉砕前の杉粗粉末を熱処理して糖化率を測定した。すると概ね 120~130℃の範囲に糖化率のピークを持つ結果が得られた。そこで、粉砕筒温度 100~150℃を中心に乾式加熱粉砕実験を行った。その結果、粉砕筒温度を概ね 110~120℃とすると糖化率が向上する結果が得られた。これにより、例えば糖化率 60%を得るのに必要な粉砕時間は、従来の 14~15 分から約 8 分に減少する。

キーワード：乾式粉砕，木質バイオマス，木質微粉末，バイオエタノール，糖化率，加熱粉砕

木質バイオマスからエタノールを製造するには幾つかの方法があるが、秋田県立大学では木質バイオマスを物理的に微粉砕し、その粉末を糖化発酵させる方法の検討を行ってきた。この方法では、木質バイオマスを効率よく微粉砕する微粉砕機の開発がポイントとなる。

このような粉砕機を開発する目的で、高橋、伊藤、遠田、伊藤及び小林（2010）は、歯車型粉砕媒体による乾式粉砕がボールミル、ロッドミルなどに比べ省エネルギー性に優れていることを報告した。また、

高橋、伊藤、遠田、伊藤、小林（2012）は、この粉砕コンセプトを発展させ、リング型粉砕媒体を用いた乾式微粉砕機を提案し、60分という比較的短い粉砕時間で70%を超える高い糖化率が得られることを報告した。秋田県立大学ではそれまでの成果に基づき、複数のリング型粉砕媒体を持つ乾式粉砕機をタンデムリングミルとして大型化の開発を進めてきた。

高橋ら（2012）が提案するタンデムリングミルの粉砕原理図を図1示す。円筒の粉砕筒の中に、少々小さめの径を有する粉砕リングを納め、粉砕筒を外部から加振させる。すると粉砕リングが粉砕筒内部で回転し、その遠心力で粉砕物が粉砕される。

このタンデムリングミルの省エネルギー化と処理量の増大を狙って、森、高橋、伊藤、遠田、畠山及び郷地（2015）は、装置規模の異なる3種類のタンデムリングミルの粉砕特性の検討を進めてきた。表1にそれらタンデムリングミルの主な仕様を、図2にその結果の一例を示す。この図は、粉砕機に投入されたエネルギーが糖化にどの程度有効に使われた

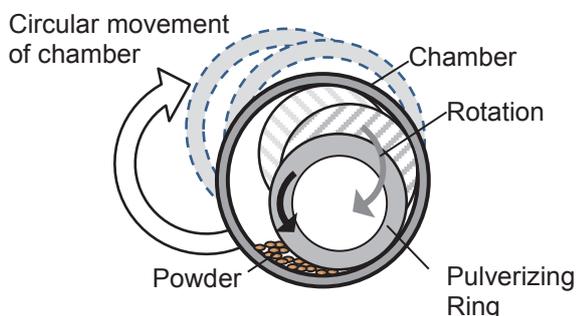


図1 タンデムリングミルの粉砕原理

かを示すと考えられるが、粉砕物単位重量当たりの粉砕消費エネルギーは、装置規模に無関係であることを報告している。

一方で森（2015）は、表1に示すモデルHV-70は粉砕リングで発生する荷重が大きくなり、短時間で粉砕筒にクラック等が入ってしまうなど、現行構造のままでは機械的信頼性の確保が困難である問題点を指摘した。大量の木質バイオマスの処理を前提とする粉砕機では、省エネルギー性もさることながら、毎時数百キログラム以上の極めて大きな処理量を実現できることが必要とされる。したがって、これらの問題を解決するためには、粉砕原理に立ち戻って、粉砕効率を向上させる手段についてもう一度再検討する必要があることを指摘した。

森ら（2015）は、これまでの粉砕試験で、単位粉砕面積当たりの動力はおおよそ 15kw/m^2 程度であることを報告している。木質バイオマスを含めて一般に粉体は等価的な熱伝導率が小さいために放熱性が悪く、粉砕面で消費されたエネルギーは、粉体そのものの温度をかなり上昇させるはずである。

木質バイオマスが主にセルロース、ヘミセルロース及びリグニンからなる強固な木質構造を持つことは周知の事実であるが、遠藤（2009）は、酵素が糖化反応を促進するためには酵素がセルロースに到達することが必要だが、強固な木質構造がそれを阻害していると指摘している。ヘミセルロース、リグニンはセルロースに比べ低い温度で分解が始まることが分かっている。そこで木質構造を強固にしているヘミセルロースおよびリグニンを破壊または分解しやすくすれば、粉砕効率を上げられるのではないかと考えた。

以上の考察から、粉砕筒温度をヘミセルロースまたはリグニンに影響を与えらると思われる温度に維持して、粉砕特性が変化するか否かについて調べることにした。

本報告では、粉砕原料である杉粗粉末の糖化特性に与える温度の影響並びに加熱粉砕結果について述べるものである。粉砕温度が 100°C 以下である湿式粉砕の検討結果も含む。

木質バイオマスの粉砕におよぼす熱の影響

表1 秋田県立大学所有のタンデムリングミル

Model Number	Mill Chamber		Ring Media			
	Interior Length	Inner Diameter	Outer Diameter	Inner Diameter	Thick-ness	Number
	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	
HV-30	216	278	252	198	10	20
TR-3000	1640	279.7	248	190	21	156
HV-70	3000	669	637	550	42	38
				619	75	18

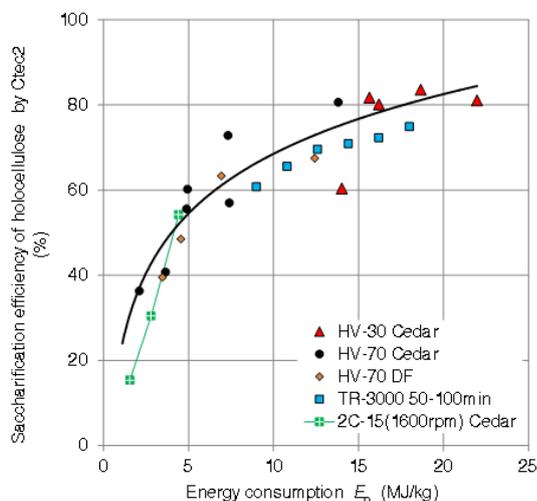


図2 タンデムリングミルの消費エネルギー特性

湿式粉砕による粉砕効率

加熱粉砕の検討に先立ち、湿式粉砕による粉砕特性の検討を行った。湿式粉砕とは粉砕物を水中に分散させて粉砕する方法で、一般的には乾式粉砕よりは微粉砕が可能といわれている。水を使うため、まさに粒子破壊が進行している部分の温度は 100°C 以下である。乾式粉砕の場合は、粉砕筒が室温レベルであっても、このような粒子破壊が生じている粒子レベルの微小な領域も室温レベルであるとは限らない。したがって、湿式粉砕は粉砕温度が 100°C 以下である場合の粉砕と位置づけて実施した。

湿式粉砕機には（株）奈良機械製 MICROS MIC-2 を用いた。粉砕温度の影響を見るために冷却水温度を変えて実験した。サンプル名 T-1 および T-3 は、粉砕筒内部の粉砕温度がそれぞれ $50\text{-}60$ および $80\text{-}90^\circ\text{C}$ である。酵素糖化方法は、森ら（2015）の方法と同様で、 $\text{pH}5.0$ 、 0.1mol 酢酸バッファー 2ml に対して 2.0W/V （重量/体積）%の微粉末試料と 0.1W （重量）%の糖化酵素（ノボザイム社製、Ctec2）を

混合し、糖化温度 50℃、振揺数 200rpm で振盪攪拌させ 48 時間糖化させた。使用した木質バイオマスのホロセルロース割合は 68W (重量) %である。なお、本報告で述べる糖化率とはホロセルロースに対する値である。

図 3 に表 1 に示す HV-30 タンデムリングミル (TR と略) による乾式粉碎と湿式粉碎後の粒度分布を示す。両者とも 60 分粉碎後の結果である。図から明らかのように、湿式粉碎の方が一桁近く微粒化されているが、図 4 の糖化率測定結果は、湿式粉碎の糖化率は高々 50% にしか到達しないことを示す。

タンデムリングミルによる粉碎では 80% (酵素 Ctec2) に到達することを考えると、非常に低い値である。糖化時の酵素濃度を上げて最終糖化率はさほど変わらず、湿式粉碎だけで高い糖化率を得るのは難しいことが分かった。微粒化したといっても μm オーダであり、 nm オーダの大きさの酵素に対して三桁も大きく、糖化特性に影響を与えられるほど微粒化できていないと考えるべきかもしれない。なお、冷却水温度が異なる T-1 及び T-3 に差異はなかった。

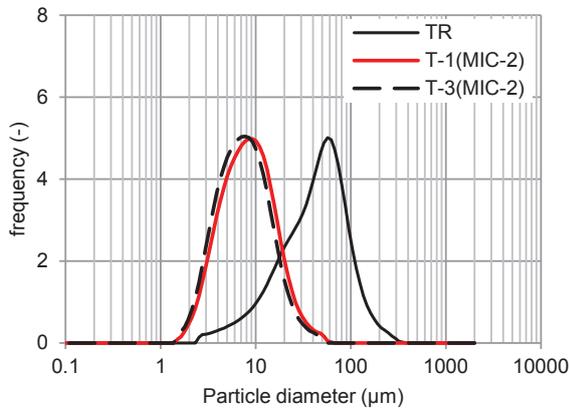


図 3 湿式粉碎の粒度分布

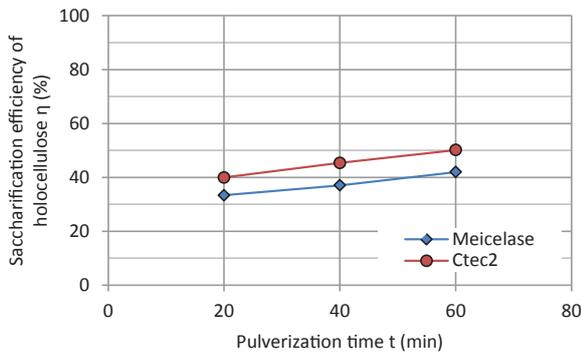


図 4 湿式粉碎木質微粉末の糖化率測定結果

粉碎前粉末の熱処理の糖化率に及ぼす影響

木質バイオマスの糖化特性に対する熱の影響をみるために、粉碎原料である杉粗粉末を、加熱炉である温度に一定時間保持し、微粉碎せずに糖化率を測定した。図 5 に熱処理に用いた加熱炉 (日陶科学, NHK-170 型) および各熱処理条件の温度履歴を示す。温度一定の保持時間は 1 時間とした。ただ、昇温および降温に時間を要するため、設定温度が高いほど粗粉末に与えられる熱の影響はより大きくなっていると考えられる。

図 6 に熱処理前、150℃ から 250℃ 条件で熱処理した粗粉末の外観を示す。150℃ 以下では外観に変化は見られなかったが、その温度以上では徐々に褐色が色濃くなり、250℃ では完全に炭化した。

図 7 に糖化率測定結果を示す。酵素 Ctec2 では 120 ~ 130℃、Meicelase は 100 ~ 140℃ で糖化率がピークを持つ結果となった。100 ~ 140℃ で木質構造が何らかの変質を受けたことを示唆する結果と考える。

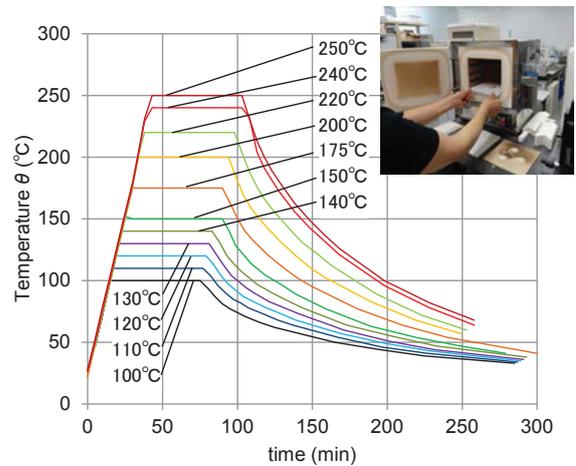


図 5 粗粉末の各熱処理条件における温度履歴

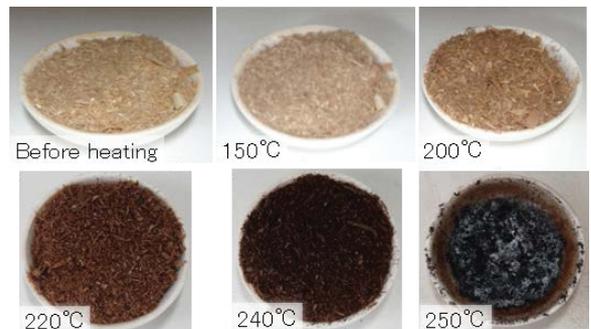


図 6 熱処理前および熱処理後の粗粉末外観

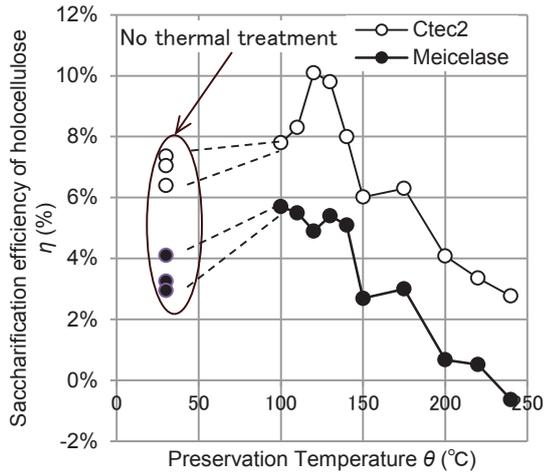


図7 熱処理粗した粉末の糖化率

乾式加熱粉砕機の製作および粉砕試験

加熱粉砕方法

前節のように 100~140°C で熱処理することにより木質バイオマスの糖化特性に影響を与えられる可能性があることが分かった。そこで、この温度を維持しながら乾式粉砕できる粉砕機を製作することにした。図8に製作した粉砕機の外観を示す。ベースとなる粉砕機は(株)奈良機械製作所製、乾式メカ

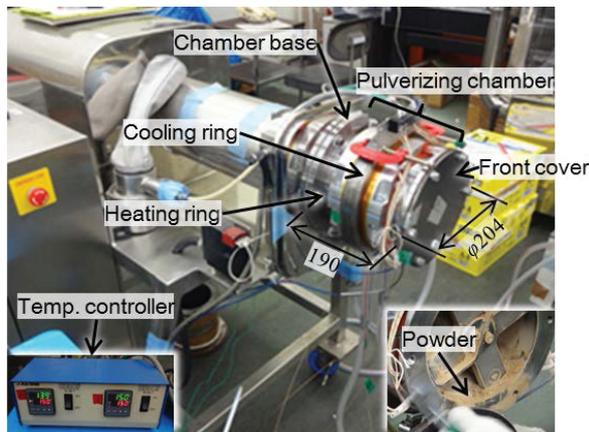


図8 製作した乾式加熱粉砕装置

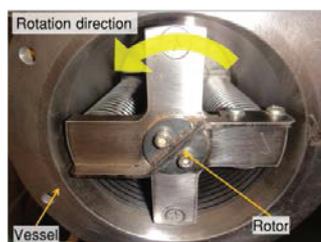


図9 粉砕媒体ロータ

ノマイクロス (MIC) 試作機 (同社より提供) で、粉砕筒 (粉砕空間 $\phi 148 \times 179$) の外周側に電気ヒータブロック、さらに外側にチラーで温度制御された冷却水を流す冷却リングを設けたものである。ヒータブロックの温度は 170~180°C にも達するため、冷却水の蒸発防止のためにヒータブロックと冷却リング間に熱絶縁層を設けた。ヒータブロックはコントローラで温度制御する。以上の構成により粉砕前から粉砕中にかけて概ね 150°C 以下の任意の温度に粉砕筒の温度を維持できるようになった。

なお、本粉砕機は粉砕媒体をモータで直接回転駆動する方式である。図9に粉砕ロータを示す。粉砕リングを装着する軸は十字形の腕の4か所にあるが、今回の試験ではその2か所のみ装着した。

粉砕試験

ロータ回転数 N (最長粉砕時間) は 1000 (60 分)、1250 (60 分) 及び 1500 (32 分) rpm とである。粉砕前に粉砕筒温度を室温 (RT) ~150°C の設定温度まで昇温させ、その後に粗粉末を投入して粉砕を実施した。投入粉砕物重量はすべての条件で 50g で、粉砕開始後 2, 4, 8, 16, 32 及び 60*分 (*1000rpm のみ) でサンプリングを行った。サンプリング量は 1g 以上/回 (概ね 1.0~1.3g/回) である。

図10に粉砕試験時の温度履歴の一例を示す。T-1~3で示す両矢印が粉砕中であることを示す。温度測定箇所は正面カバー (Front cover) と粉砕筒根本の粉砕筒ベース (Chamber base) の2か所である。粉砕筒は厚肉構造であるため温度分布は比較的均一であり、後者が粉砕筒全体の温度を代表しているものと考えられる。正面カバーが室温付近を示してい

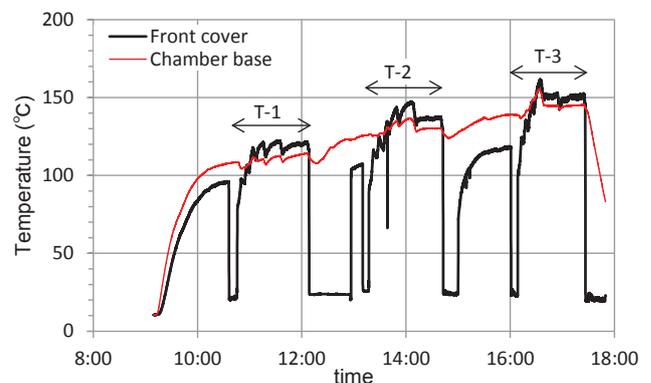


図10 粉砕試験時の温度履歴の一例

る部分は、粉砕物投入作業等のため温度センサーを取り外したためである。一連の実験結果から、粉砕筒温度は、概ね設定値の $\pm 5^{\circ}\text{C}$ の範囲内で保持できていることを確認した。粉砕筒温度の代表値としては、正面カバーの温度が粉砕筒ベースの温度にほぼ等しくなる時刻以降について、両者測定値の平均値とした。以降の粉砕筒温度 θ_p はこの温度を指す。

粉砕効率に及ぼす粉砕温度の影響

粒径分布および粉砕機消費エネルギー特性

図 11 に加熱粉砕に伴う粒径分布の変化の一例を示す。ロータ回転数は 1250rpm, サンプルは粉砕開始から 20, 40 及び 60 分である。比較のためにタンデムリングミル(TR)で60分粉砕した場合の粒径分布を示す。加熱粉砕の粒径分布のピークはタンデムリングミルに比べて大粒径側にあり、また、若干であるが粉砕時間の経過とともにピークが大粒径側にシフトしている。加熱粉砕の方がより凝集が進行しているとみられる。

図 12 に単位重量あたりの粉砕消費エネルギー E_p と糖化率 η の関係を示す。 E_p は粉砕筒冷却水の温度上昇から推定したものである。粉砕筒で消費されたエネルギーは最終的にはすべて熱となり冷却水に吸収されるので、この温度上昇値を測定すれば E_p が推定できる。ただ、装置の都合上、冷却水温度上昇は数 $^{\circ}\text{C}$ ~10 $^{\circ}\text{C}$ と小さくせざるをえなかったため、温度測定誤差等から $\pm 20\%$ 程度の誤差は生じているものと思われる。

MIC 試作機には $N=1000, 1250$ 及び 1500rpm の結果が含まれる。タンデムリングミルのデータばらつきが大きいが、糖化率 η が 70%以下では、タンデムリングミルと MIC 試作機とにあまり差がないことが分かった。両者に共通するのは乾式粉砕であることのみであるから、本図は乾式粉砕共通の粉砕特性を示していると考えられる。

なお、 η が 70%を超えると MIC の E_p がタンデムリングミルよりも増える傾向になった。おそらく、粉砕時間が長時間に及ぶと糖化率が飽和に近づく一方、ロータと粉砕媒体同士の機械的な摩擦損失が無視できなくなることによるものと考えられる。

糖化率

図 13 に加熱粉砕時の粉砕時間と糖化率 η の関係を

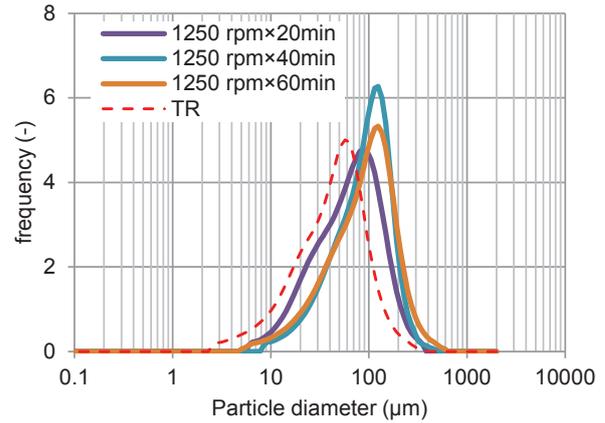


図 11 加熱粉砕の進行に伴う粒径分布の変化

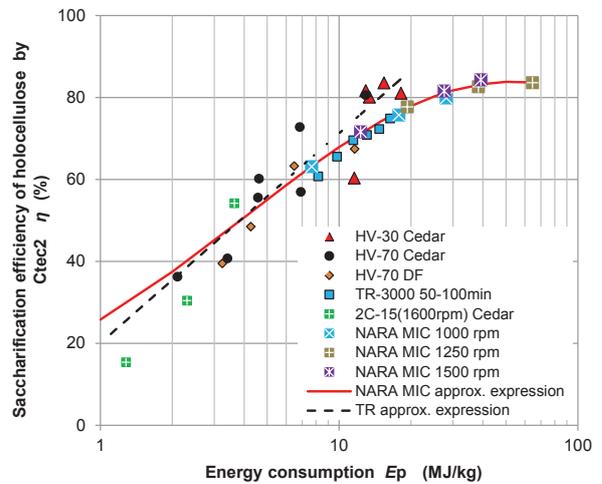


図 12 粉砕消費エネルギーと糖化率の関係

を示す。凡例に記載した温度は、各粉砕条件における粉砕筒温度 θ_p を示す。同じ粉砕時間でも回転数 N が増えれば、また、粉砕時間が長くなると η は上昇する結果となった。ただ、 $N=1250\text{rpm}$ の T-1 ($\theta_p=114^{\circ}\text{C}$) 条件で糖化率の上がり方が早いことが分かった。そこで、 $N=1250\text{rpm}$ において T-1 条件温度以下の粉砕実験を追加し糖化率を調べた。その結果を図 14 に示す。やはり T-1 条件 ($\theta_p=114^{\circ}\text{C}$) の糖化率の上がり方が最も早いことが確認できた。例えば $\eta=60\%$ 到達粉砕時間でみると、室温 (RT) 粉砕の約 14~15 分が 8 分と、ほぼ半減する効果である。ただ、T-1 とほぼ同等条件の T2-6 サンプル $\theta_p = 107^{\circ}\text{C}$ では η 変化はその θ_p 以下と同等、 $N=1000$ 及び 1500rpm では 1250rpm と同等の効果が認められたが、その程度は小さかった。

以上の結果から、粉砕筒を加熱する加熱粉砕は粉砕効率を向上させる可能性が高いことが分かった。

ただ、その最適温度は 110~120 $^{\circ}\text{C}$ と範囲が狭い。粉

砕装置が大型になるにつれ装置全体の熱容量も飛躍的に大きくなるから、粉碎筒温度を長時間この温度範囲に維持するのは難しくなるものと予想される。粉碎物を粉碎筒の中に封入し一定時間粉碎するバッチ粉碎運転では、粉碎機への粉碎物の出入りが間欠的で温度制御が困難なので、加熱粉碎で高い粉碎効率を得るには、連続式の装置とする必要があると思われる。

まとめ

粉碎温度が木質バイオマスの粉碎特性に与える影響に着目した。粉碎対象を杉とし、湿式および乾式の二つの粉碎方法を用いて粉碎特性の検討を行った。得られた結論は以下の通り。

- (1) 湿式粉碎の粉碎粒径のピークは 7~8 μm と、乾式粉碎の数十 μm よりも一桁程度小さかったが、湿式粉碎の糖化酵素 Ctec2 による糖化率は 50% 程度で、乾式粉碎の 80% よりもかなり低かった。また、粉碎筒冷却温度を 50~60 $^{\circ}\text{C}$ から 80~90 $^{\circ}\text{C}$ に変えても糖化特性は変化しなかった。
- (2) 微粉碎原料の杉粗粉末を熱処理するとその糖化率は、糖化酵素 Ctec2 では 120~130 $^{\circ}\text{C}$ 、Meicelase では 100~140 $^{\circ}\text{C}$ でピークを持つ結果となった。
- (3) 粉碎時の粉碎筒温度を 110~120 $^{\circ}\text{C}$ とすると粉碎効率が向上する可能性が高いことが分かった。例えば糖化率 60% を得るのに必要な粉碎時間は、従来の 14~15 分から約 8 分に減少する。

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碎のための歯車型粉碎媒体利用粉碎機の研究開発」『日本機械学会論文集 (B 編)』, 76 巻 (770 号), 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碎のための歯車型粉リング媒体利用粉碎機の研究開発」『日本機械学会論文集 (B 編)』, 78 巻 (788 号), 905-915

森英明, 高橋武彦, 伊藤一志, 遠田幸生, 畠山良秋, 郷地元博 (2015). 「連続式タンデムリング粉碎

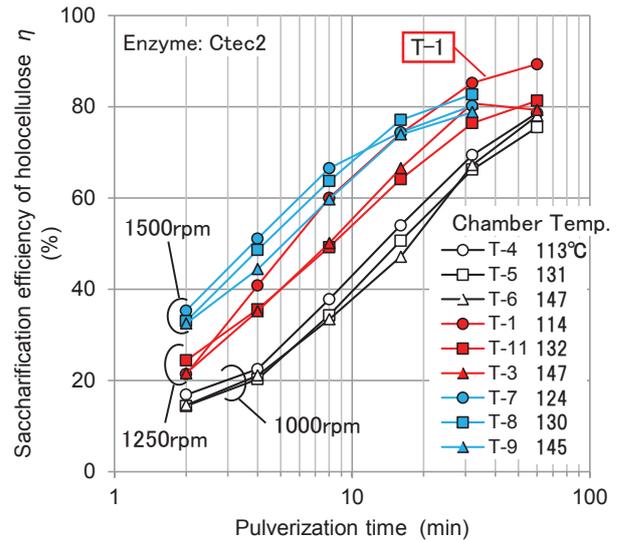


図 13 粉碎消費エネルギーと糖化率の関係

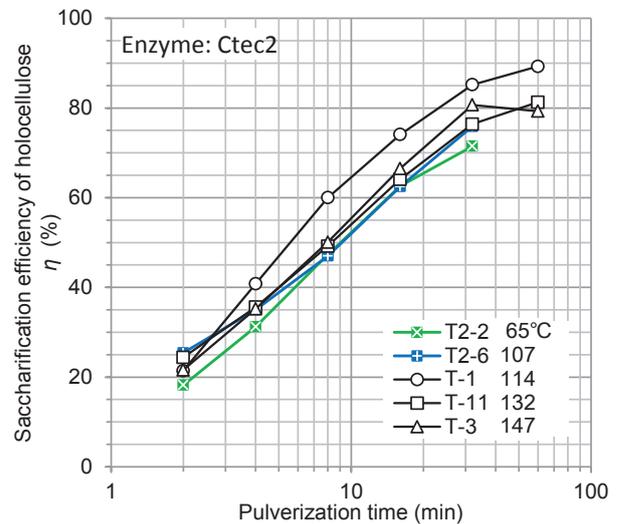


図 14 ロータ回転数 1250rpm の場合の粉碎消費エネルギーと糖化率の関係

機のエネルギー効率の検討」(G0900205), 日本機械学会 2015 年度年次大会 [2015.9.13-16]

森英明 (2015). 「微粉碎技術及びバイオエタノール製造技術」, 秋田元気創造イノベーション推進地域・地域イノベーション戦略支援プログラム・平成 26 年度第 2 回事業推進セミナー講演資料

遠藤貴士 (2009). 「バイオ燃料を木材からナノテクで生産する」『Synthesiology』, Vol.2 (No.4), 310-320.

平成 28 年 7 月 20 日受付
平成 28 年 7 月 31 日受理

Effects of pulverizing temperature on the dry pulverizing efficiency of woody biomass

Hideaki Mori¹, Yukimasa Omura¹, Sho Shindo², Takanori, Nishida³

¹ *Nara Machinery Co. Ltd.,*

² *Akita Research Institute of Food and Brewing*

³ *Department of Biotechnology, Faculty of Bioresource Sciences, Akita Prefectural University*

This study focuses on the influence of pulverizing temperature on the pulverizing characteristics of woody biomass. Cedar was selected as the woody biomass, and the pulverizing characteristics were examined for two methods: wet and dry pulverizing. The wet method guarantees pulverization at temperatures less than 100 °C, whereas the dry method does not. In the case of dry pulverizing, the pulverization chamber was heated and maintained in the temperature range from room temperature to 150 °C. The results obtained using the wet and dry methods are summarized as follows. In the case of wet pulverizing, the peak of the particle size distribution was between 7 and 8 microns, which is one order or magnitude smaller than the peak of the particle size distribution in the case of the dry pulverizing method. The holocellulose saccharification rate using enzyme Ctec2 reached approximately 50% for the wet pulverizing method. This value is substantially lower than the rate obtained for the dry pulverizing method, which reached 80%. To investigate the thermal influence on the saccharification of cedar, we thermally treated the cedar raw powder before pulverizing. The saccharification rate of the powders without pulverizing reached its maximum value for thermal treatments at 120 °C and 130 °C. Therefore, dry pulverizing was conducted with the chamber heated to a similar temperature. A high saccharification rate was obtained by dry pulverizing at chamber temperatures in the range from 110 °C to 120 °C. As a result, the pulverizing time required to realize a 60% saccharification rate was reduced from 14–15 min to 8 min.

Keywords: dry pulverizing, woody biomass, woody powder, bio-ethanol, saccharification efficiency, heating pulverizing