

森林バイオマスの熱化学的研究

阿 部 房 子⁽¹⁾

Fusako ABE: The Thermochemical Study of Forest Biomass

要 旨: 1973年の第1次石油ショックを契機として全世界的に代替エネルギーの研究が活発に行われるようになり、自然エネルギーの開発はきわめて緊急で、重要な課題となった。自然エネルギー源としては、太陽熱、風力、波力、地熱、バイオマスなどを挙げることができる。中でも、森林バイオマスは地球上に大量に賦存し、資源小国であるわが国にとってもきわめて魅力ある資源である。これらの森林バイオマスのエネルギー化技術に対する研究開発は重要であるにもかかわらず、エネルギー利用に関する基礎データの集積はきわめて少なく、効率的活用をおくらせている。そこで基礎的データの集積、およびエネルギー化技術確立を目的とした本研究を行い、下記のような結果を得た。

I. では、わが国のおかれている厳しいエネルギー事情に言及し恒常的にエネルギー資源を得るための方策として、各国が取り組んでいるエネルギー造林の実状の一端を紹介した。

II. では、約40種の早生樹およびその他の広葉樹を試料として最も基本的事項である比重を実験室的および野外における実用的計測により測定、両者を比較した。その結果、通直な製炭用試験材では野外における計測のみで満足すべき比重値がえられることを認めた。比重測定を行った試料と同一試料について樹皮率、材・樹皮別発熱量(単位重量当たりならびに単位容積当たり)を求めた。また樹皮の元素分析値と発熱量測定値との関係を検討し、固体燃料に使われる元素分析値から発熱量を推定する計算式を補正し、その適合性を高めることができた。

III. では、木材およびその構成成分の示差熱分析、熱重量分析、熱膨脹分析などの手法を通じて得た木質系バイオマスの熱分解機構の基礎的知見をもとに、フィールドにおける実用的製炭試験の炭化過程を考察し、実際の炭化においても主要成分であるセルロースの熱分解が木材全体に及ぼす影響は大であり、セルロースの熱分解吸熱とそれに続く分解生成物の燃焼発熱とが互いにオーバーラップしながら一定温度で熱分解・炭化が進行することがわかった。

IV. では、木炭硬度、精練度、容積重、気孔率から木炭破碎の難易を推定できるが真比重との相関関係は有意でないとの結果を得た。金属の還元性の評価に利用されるCO₂に対する還元力を木炭とガス用コックスと比較し、木炭の反応性がきわめて高いことを認めた。また、活性炭の有機溶媒に対する吸着熱の簡単な検出により、色素吸着力や当該溶媒に対する吸着能を予測できることを見いだし、新しい活性炭の評価方法に対する基礎データを得た。

V. では、最近樹皮などの高圧密化により生産されるようになった木質ペレット燃料の理化学性、燃焼性の基本的分析を行った。また自動供給装置付きの家庭・事業所むけペレット専焼ストーブで暖房試験を行い、木質ペレット燃料は、きわめて扱いやすく、十分な暖房効果もあり、屋内暖房用に好適であることが分かった。

目 次

I ま え が き	2
II 森林バイオマスの燃料化学的性質	5
1. 比 重	6
2. 早生樹およびその他の広葉樹の樹皮率および材・樹皮別発熱量	13
3. 日本産針葉樹の発熱量	17
4. 樹皮の工業分析	18
5. 樹皮の元素分析値と発熱量との関係	18
6. ま と め	26
III 森林バイオマスの熱分解・炭化	27
1. 木材の示差熱分析	28
2. セルロースの熱分解挙動	33
3. 木材の熱膨脹	34

4. 早生樹およびその他の広葉樹の炭化	39
5. 炭窯木酢液のフェノール成分	44
6. ま と め	46
IV 木炭の理化学的性質	48
1. 工業分析値および発熱量	48
2. 破 碎 性	49
3. 表 面 積	58
4. 反 応 性	59
5. 活性炭の吸着熱試験—新しい評価法の試み	63
6. ま と め	66
V 木質ペレット燃料	67
1. 生 産 状 況	67
2. 理 学 的 性 質	68
3. 燃 焼 試 験	71
4. ま と め	79
VI 結 論	83
引 用 文 献	87
Summary	93

I ま え が き

1973年の第1次石油ショックを契機として全世界的に代替エネルギーの研究が活発に行われるようになった。石油の可採年数は30~50年といわれ、その枯渇は時間の問題と言える。したがって、第3次、第4次の石油ショックの再来も無いとは決して言えない。その対応策の一つとして自然エネルギーの開発はきわめて緊急で、重要な課題である。自然エネルギーとしては、太陽熱、風力、波力、地熱、バイオマス・エネルギーなどを挙げることができるが、中でも、森林バイオマスは地球上において大量に賦存し、その量は3600億 m^3 と推定¹⁾される。日本では国土面積37771千haの2/3が森林によって占められ、その蓄積は針葉樹17億 m^3 、広葉樹10億 m^3 、計27億 m^3 、ササ1億tonで、枝葉・根株を含めればさらにこの量は増加する。このうち枝葉・樹皮・広葉樹の多くは利用されておらず、また海外からの安価な木材輸入のため、除・間伐材の利用は進んでいない。森林バイオマスは資源小国であるわが国にとってきわめて魅力ある資源で用材、建築材料としては勿論、化学的にも種々の高度利用が望まれるが、上述したようなエネルギー危機の素因の存在する現況下では、これらの森林バイオマスのエネルギー化技術に対する研究開発は重要である。一方諸外国ではエネルギー造林が表1の例のとおり進んでおり、わが国でもそのシステムを早急に検討すべきである。しかるにそれらのエネルギー利用に関する基礎データの集積がきわめて少ないので、今回取り上げることにした。

そこで第1に早生樹を含む本邦産針・広葉樹の材・樹皮の発熱量の測定を行った。さらにエネルギーの濃縮、保存に有効な方法として炭化があり、その基礎研究としての熱分解過程を、熱分析法によって研究した。また熟練者でなくても築窯可能なブロック窯を使用してそれらバイオマスの炭化手法の確立を行った。製炭時に副生される溜出物(木酢液)は土壌消毒剤、消臭剤、食品加工剤として注目されており、その基礎としての成分分析を行った。

生成木炭の利用のための基礎データとして当然のことながら発熱量、輸送時の破砕による品質の低下、

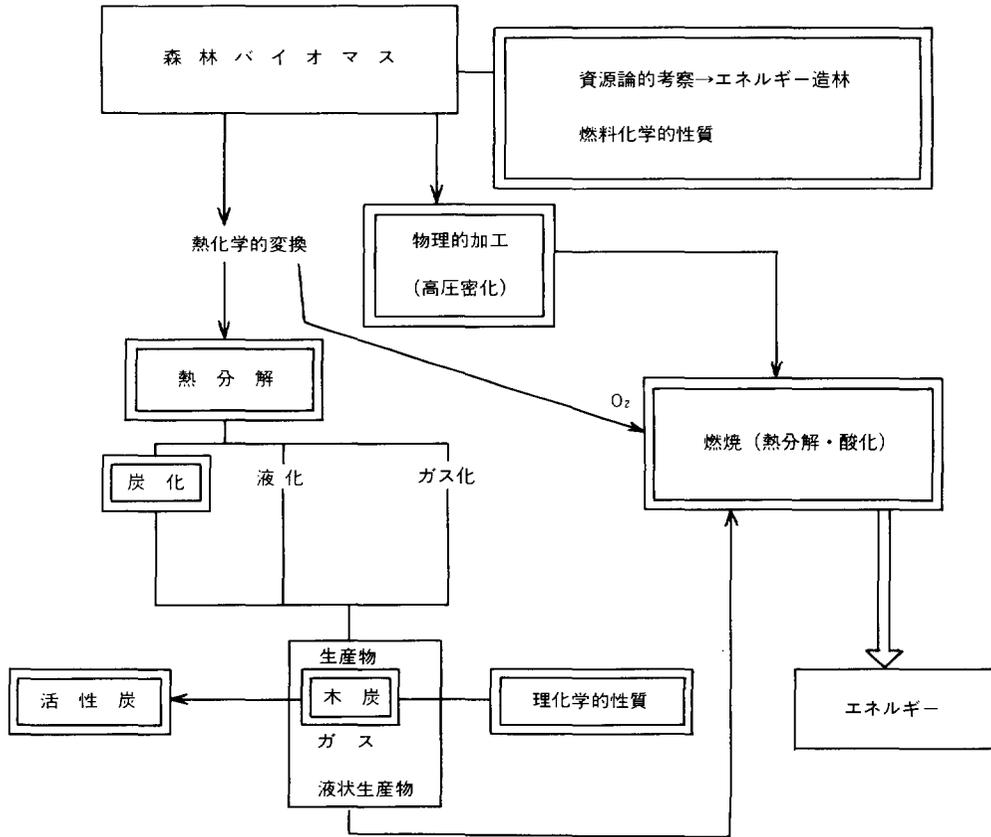


図 1. 森林バイオマスの熱化学的研究のフロー

活性炭原料へ粉砕のための基礎データが必要であるが、ほとんど既往の研究がないところから破砕性の研究を行った。また木炭の特色として悪臭、汚染物質の吸着性があることは古くから知られており、それは木炭の表面に吸着される。そのため表面積の測定は重要な基礎的知見となる。木炭は反応性に富み、優良鉄・ケイ素等を製造の際、還元剤として利用されており、また活性炭は現在ほとんど薬品賦活によらず、水蒸気賦活法により製造されているが、それらの反応性を推定するための基礎データもきわめて少ない。また活性炭-有機溶媒の吸着熱検出による簡単な活性炭の吸着力の評価法を案出した。

木質エネルギーは自動供給ができない等不便な点がある。それを改善した木質ペレットが生産され始めたが、その基礎データはほとんどないのでその理化学的性質と燃焼性試験を行った。これらの研究のフローを図1に示す。

木質エネルギーは再生産可能、比較的クリーンであり、人間生活になじみの深いものであり、その利・活用のための研究は意義深いものと思われる。

最後に本論文の取りまとめにあたって終始懇切なご指導、ご助言を頂いた北海道大学農学部教授 里中聖一博士、同香山 強博士、同 笹谷宜志博士に深甚な謝意を表します。また前東京教育大学教授岸本定吉博士、前東京大学教授 中塚友一郎博士並びに前林業試験場林産化学部第3科長 栗山 旭博士のご教示に対して厚く感謝致します。また製炭試験その他の実験に際し前木材炭化研究室長 杉浦銀治氏、およ

表1. 海外のエネギー造林

地 域	樹 種	設計または生産性	著 者
U.S.A.	<i>Acer, Eucalyptus</i> , その他	短伐期サイクルのエネギー農場のバイオマス量。	HOWLETT ²⁾ ほか (1977)
U.S.A.	<i>Platanus occidentalis, Liquidambar styraciflua, Liriodendron tulipifera</i> .	1, 2または4年の伐採サイクルで, 56, 78および87 ton/ha(生材ベース)が期待できる。最適収穫時期も議論。	STEINBECK ³⁾ ほか (1976) STEINBECK ⁴⁾ (1976)
Pennsylvania, Georgia, U.S.A.	Hybrid poplar, sycamore, southern pine, その他	エネギー造林に対する概念と可能性の論議。	KEMP ⁵⁾ ほか (1976)
	Sycamore, cottonwood, pine その他	再生可能エネギーとしてのエネギー造林(4~10年サイクル)の討議	EIMERS ⁶⁾
U.S.A.	期待されている樹種は; 改良 poplar類, aspen, hybrid black cottonwood, red alder, sycamore, pin cherry, plains cottonwood, eastern cottonwood, silver maple, European black alder, green ash, sweetgum, eucalyptus.	エネギー造林の概念; 期待可能な樹種, 生産率, 設計, 施業, 経済性について。	SZEGO ⁷⁾ ほか (1978)
Wisconsin, U.S.A.	Tamarack (<i>Larix laricina</i>)	1~7年生植物の23×23, 30×30, 61×61cmの植栽密度における生産量は4.3~5.2 ton/ha・yr。	ZAVITKOVSKI ⁸⁾ ほか (1979)
Wis. U.S.A	Hybrid poplar (<i>P. tristis</i> × <i>P. balsamifera</i>).	5年伐期サイクルのポプラのフィージビリティ・スタディ: エネギー 200 Mcal/haが期待できる。	ISEBRANDS ⁹⁾ ほか (1979)
U.S.A.	Loblolly pine (<i>Pinus taeda</i>) Slash pine (<i>P. elliottii</i>).	湿原, サバンナに植栽可能樹種について。	KELISON ¹⁰⁾ ほか (1979)
North Central, U.S.A.	Maples (<i>Acer</i>), sycamore (<i>Platanus occidentalis</i>), European alder (<i>Alnus glutinosa</i>).	集約的な造林の歴史的考察。	FEGE ¹¹⁾ (1979)
Southeast, U.S.A.	Sycamore (<i>Platanus occidentalis</i>)	4年生の植物の生産量13 ton/ha・yr。	
Northwest, U.S.A.	Black cottonwood (<i>Populus trichocarpa</i>), alder(<i>Alnus rubra</i>).	2.5年伐期の森林の生産量10.5 絶乾 ton/ha・yr。	
North Central, U.S.A.	Japanese larch (<i>Larix leptolepis</i>), European larch (<i>L. decidua</i>) tamarack(<i>L. laricina</i>), jack pine (<i>Pinus banksiana</i>), white spruce (<i>P. abies</i>), Douglas-fir (<i>Pseudotsuga menziesii</i> var. <i>glauca</i>), hybrid poplar, black willow (<i>Salix nigra</i>), paper birch(<i>Betula papyrifera</i>).	生産量, 枝の角度, 再生産可能量, 主な虫害および菌類による害。	
Southern Appalachian, U.S.A.	Black locust (<i>Robinia pseudoacacia</i>).	2~13年生植物の露天掘り表層土の収量; 0.8~2.2 乾物 ton/エーカー・yr。	CARPENTER ¹²⁾ (1979)
U.S.A.	<i>Ailanthus</i> , American baswood, American elm, American sycamore, balsam poplar, bigtooth aspen, black cottonwood, black willow, butternut,	エネギー農場におけるバイオマス作物としての樹木の第1次スクリーニング。	VAIL ¹³⁾ (1979)

表 1. (つづき)

地 域	樹 種	設 計 また は 生 産 性	著 者
	cottonwood, <i>eucalyptus</i> , European alder, hybrid poplar, northern red oak, paper birch, quaking aspen, red alder, red maple, river birch, sassafras, swamp white oak, sweetgum, yellow birch, yellow poplar.		
Coastal Plain, Piedmont, U.S.A.	<i>Platanus occidentalis</i> , <i>Liquidambar styraciflua</i> , <i>Alnus glutinosa</i> , <i>Robinia pseudoacacia</i> .	いくつかの短伐期林におけるバイオマス生産量の増加。コースタルプレーンにおけるハンノキ類の菌による蝕害。	STEINBECK ¹⁴⁾ ほか (1979)
Southeastern, U.S.A.	<i>Eucalyptus</i>	耐凍害性ユーカリのスクリーニング。	HUNT ¹⁵⁾ (1979)
Lake states, U.S.A.	Hybrid poplar.	集約栽培ポプラの財政分析	LOTHNER ¹⁶⁾ (1981)
California, U.S.A.	<i>Acacia</i> , <i>Eucalyptus</i> .		LEW ¹⁷⁾ (1980)
Canada.	<i>Populus</i> .	16 絶乾 ton/ha・yr が期待可能。	宮崎 ¹⁸⁾ (1980)
Canada.		森林バイオマスのガス化。	宮崎 ¹⁸⁾ (1980)
U.K.	Birch, sycamore, alder, Scots pine, western hemlock, Sitka spruce.	バイオマス収穫表作成。	MATTHEWS ¹⁹⁾ (1981)
U.K.	<i>Populus</i> , <i>Salix</i> , <i>Nathofagus</i> , <i>Eucalyptus</i> , <i>Alnus</i> .	20 乾物 ton/ha・yr の最大生産が可能な樹種・林分タイプに対する明確な生産モデルの設計。	JOHNSTON ²⁰⁾ ほか (1981)
South area in Sweden	Willow および poplar.	50 m ³ /ha・yr の生長が可能。	KALISH ²¹⁾ (1976)
Sweden	<i>Salix</i> , <i>Populus</i>	最大 16 ~ 18 ton/ha・yr。	SIREN ²²⁾ (1979)
Brazil	<i>Eucalyptus</i>	木炭からメタノール。	MAGALHES ²³⁾ (1979)
Brazil	<i>Eucalyptus</i>	木炭：原料	KALISH ²¹⁾ (1976)
Australia	<i>Eucalyptus globulus</i>	集約施業による 30.3 OD ton/ha	STEINBECK ⁴⁾ (1976)
Phillipine Islands	Ipil-ipil	31 m ³ /ha/yr の収穫	U.S. NAS および Phillipine CARR ²⁴⁾ (1978)
Hawaii, U.S.A.	<i>Eucalyptus</i>	2 年間の経験	U.S. DOE レポート ²⁵⁾ (1980)

び林産化学部、雲林院源治主任研究官 ほか多数の方々、ベレットの燃焼試験実施に際しては機械化部、富永 貢主任研究官のご協力を頂きました。ここに記して謝辞にかえます。

II. 森林バイオマスの燃料化学的性質

森林バイオマスの燃焼によってエネルギーを取得する技術は恐らく山火事などを端緒として有史以前の人々が発想を得たものと考えられる。この形は始原的なものではあるが、現在なお地方都市では民生用として、さらに未開発地域では主要エネルギーとして利用され続けているし、来るべき次の世紀においてもまた不

可欠な手法であることに変わりないといえよう。また最近、後述する森林バイオマスを原料とする木質ペレット燃料など、高圧密化によって燃焼機への自動供給・サイロなどへの大量貯蔵が可能な燃料の大口需要が、まだごく一部ではあるが開拓されつつあり、ホテル、病院、農業用温室などのボイラー、温風機むけ燃料としての利用が始まっている。しかも一種の逆行現象として、たとえば、週末住居における『暖炉に火を入れて客を迎える』ための堅薪（クヌギ、ナラ・カシ類）への根強い需要があるが、このことは、狭あいな住居ではとても実現できない非日常的な豊かな生活を示唆している。いずれにせよ、人々の暮らしに最もなじみ深くかつ基本的なエネルギー利用形態が森林バイオマスの直接燃焼の形である。同時に熱化学的変換によりさらに利便性の高い気体または液体燃料の原料として、また高圧密化による木質成形燃料、さらに他の高分子材料や化石系燃料との複合化による新しい燃料の製造原料として多様な意義づけを行うことができる。しかし従来の森林バイオマスに対する視点はかなりの重さを以て建築材料に偏っていたため、石炭・石油などと違って燃料としての基本的な性質把握のための体系化に欠けるところがあった。石油資源の減少は必至とされているところから、森林バイオマスの燃料資源としての意味付けはさらに重くなっている。そこでそれらの比重、発熱量、工業分析値、元素分析と発熱量との関係等、基本的な燃料化学的諸性質について、分析データに基づいてその考察を試みた。

1. 比 重²⁶⁾

比重は木質燃料の諸性質の中で見落とすことのできない重要な評価項目の一つである。例えば原料木材の比重と炭化物のカサ比重とをプロットすると直線関係が認められ、比重の低い木材からは軽い軟質炭がえられる。また木材の発熱量は樹種を問わず 4700 cal/g とほぼ一定であるが、容積当たりの発熱量は木材の比重により差がある。里中²⁷⁾によればシナノキ、サワグルミで 1700 cal/ml、ノリウツギ、アオダモで 3300 cal/ml である。なおこれらの重量当たりの発熱量は 4745 ± 25 cal/g である。また例えばアメリカの例で水分 20% のニセアカシアのコード (4×4×8 フィート) 当たりの発熱量は 29×10^6 Btu で、コットンウッド (*Populus deltoidea*) は 16×10^6 Btu であり、前者は同時に扱われた他の 13 樹種中最も高いと報告されている¹²⁾。ちなみに本実験で得られたニセアカシア、改良ポプラの気乾比重はそれぞれ 0.68 および 0.37 で、それらの比率は $29/16 : 0.68/0.37 = 1.81 : 1.84$ でほとんど同じである。このように薪炭材の比重は実用的意味が大きい。後述するように早生樹およびその他の広葉樹の製炭試験を行うため、各地から原料用の皮付き丸太を集めたが、製炭に先立ってフィールドで原料木材の重量・寸法を実測し水分補正を行って近似的な気乾比重を求めた。同時に同一試料の一端から切り出したプレート (16 mm 厚) を恒温恒湿室で調湿、気乾水分としたのち水置換法で実験室的に測定した比重を標準値とし回帰分析により前者の信頼性を確かめ、重量・容積の読み替えの基礎を得ようとした。両者の相関が高ければフィールドの実測のみで、実験室でのワークを省略することができる。

1.1 実 験

1.1.1 実 験 材 料

試料調製用原木は 1.3~2 m に玉切ったものを産地よりトラックで搬送した。伐採地、供試樹種は表 2 のとおりである。図 2 に水分・比重用プレートと後述する製炭用試験材の調製方法を図示した。プレートは厚さ 16 mm で、スライスには昇降丸鋸盤を使用、均一な厚さのプレートを作成した。表 3 に示す *Robinia pseudoacacia* から *Quercus serrata* までの 20 試料について、末口・元口間に水分ならびに気乾比重の差があるかどうかについても検定を行ったところ末口・元口間に有意差が認められなかった。

このため *Myrica rubra* 以下についてはプレートの切り出しは1箇所のみとした。

1.1.2 水分測定法:

上記プレートを 105°C の乾燥器内で 48 時間乾燥, 減量を水分とした。表示は湿量基準である。

1.1.3 気乾比重の測定:

(a) 水置換法²⁸⁾: プレートを 20 ± 2°C, RH 65 ± 2% の恒温恒湿室に恒量となるまで放置し, 水置換法で比重を測定し, 次式により比重を計算した。なおプレートの水中重量は直示天秤を用い迅速に測定し, 試料の吸水による重量増加の影響をできるだけ排除する。

$$SG(a) = A/A - (B - C) \dots\dots\dots(1)$$

SG(a): 水置換法による気乾比重,

A: 気乾プレートの大気中の重量 (g),

C: おもりの水中重量 (g),

B: おもりを付けたプレートの水中重量 (g)

(b) 丸太材積による方法: フィールドで最小目盛り 1 mm のスケールとスプリング秤り (Max. 30 kg, 1 Div. 50 g) を使用, 試験材の体積, 重量から次式により近似的に気乾比重を求めた。

$$SG(b) = W/(d/2)^2 \pi l \dots\dots\dots(2)$$

SG(b): 丸太材積による気乾比重,

d: 試験材直径 (cm), 末口・元口とも最大径とそれに直交する直径, 計 4 箇所の平均値。

l: 試験材の長さ (cm), W: 試験材の重量, 水分 12% のときの重量に換算 (g)。

(c) コピー法: プレートの木口面をリコピー-DT 1700 (静電転写式) でコピーし, これを切り抜いて重量を秤り, 面積既知のコピー紙重量との比から木口面積を求める。厚さはノギスで 3 箇所を計り平均し, 木口面積に厚さを乗じてプレート体積とする。同時にプレート重量を 10⁻⁴g まではかり気乾比重をもとめた。

1.2 結果と考察

得られた気乾比重の値は表 3 のとおりである。

図 3 は (a) 水置換, (b) 丸太材積 2 法による比重値間の関係を示したもので樹種ごとの平均値をプロットした。表 3 の (a), (b) 2 法の比重値の樹種内の変動係数 C.V (%) を比べると当然ながら後の方が大きく値のバラツキが大であるが, フィールドにおける計測により求めた値でやむを得ないと考えられる。図 3 で明らかのようにフィールドにおける計測により近似的に比重が求められ, 例えば製炭時のスケジュールによっては実験室的な比重測定を省略することができる。また皮付きプレートを使用したのはより実際の値をつかむためで (一般に製炭原料は皮付きのまま使用), 剥皮プレートとの関係は図 4 のとおりである。木口面のコピーによる (c) 法は (a) 法との間に前者による比重を Y, 後者による比重を X としたとき, r=0.9464, r²=89.6%, Y=0.9247 X+0.0316, 回帰の有意性検定のための F 値 =

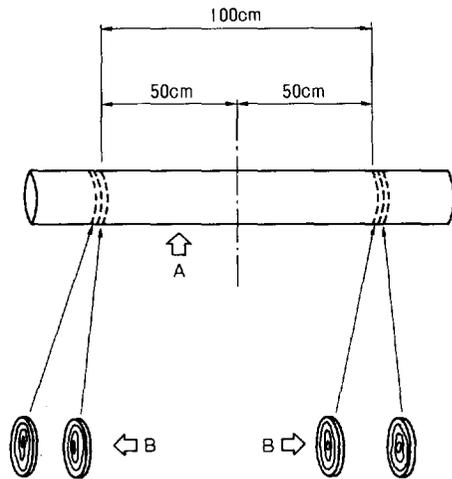


図 2. 試料の調製

注) A: 製炭用試験材
B: 水分用および比重用プレート

表2. 供試樹種

伐採地	和名	学名**	胸高直径 (cm)	樹高 (m)	樹齡 (年)
浅川実験林 (東京都)	ニセアカシア	<i>Robinia pseudoacacia</i>	10	9	20
	コバノヤマハンノキ	<i>Alnus hirsuta</i> var. <i>microphylla</i>	12	11	19
	ミズキ	* <i>Cornus controversa</i>	8	7	20
	カラマツ	<i>Larix leptolepis</i>	10	8	25
赤沼試験地 (埼玉県)	ヤマハンノキ	<i>Alnus hirsuta</i> var. <i>sibirica</i>	12	7	20
	エゴノキ	* <i>Styrax japonica</i>	12	7	20
	トチュウ	* <i>Eucommia ulmoides</i>	12.0	9.5	41
六原農場 (岩手県)	改良ポプラ	<i>Populus</i> sp.	24.0	21.9	19
	サワグルミ	<i>Pterocarya rhoifolia</i>	18.0	16.0	17
	シラカンバ	<i>Betula platyphylla</i> var. <i>japonica</i>	16.0	17.6	19
	コバノヤマハンノキ	<i>Alnus hirsuta</i> var. <i>microphylla</i>	14.0	17.5	19
	ハンテンボク	<i>Liriodendron tulipifera</i>	17.0	16.7	19
	シンジュ	<i>Ailanthus altissima</i>	13.0	16.0	26
好摩	ニセアカシア	<i>Robinia pseudoacacia</i>	12.0	14.8	17
岡山	アカシア・モリシマ(A)	<i>Acacia molissima</i>	18	11	20
	アカシア・モリシマ(B)		16	10	20
	ユーカリ (A)	<i>Eucalyptus viminalis</i>	17	11	24
	ユーカリ (B)		17	14	24
千代田試験地 (茨城県)	クヌギ	* <i>Quercus acutissima</i>	—	—	8-10
	コナラ	* <i>Q. serrata</i>	—	—	8-10
浜松	ヤマモモ	* <i>Myrica rubra</i>	10-16	8-11	36
	シラカシ	* <i>Quercus myrsinaefolia</i>	10-12	7-8	40
	クヌギ	* <i>Q. acutissima</i>	16-18	10-13	39
	クリ	* <i>Castanea crenata</i>	12-16	8-10	40
	イロハモミジ	* <i>Acer palmatum</i> var. <i>palmatum</i>	12-16	9-12	39
厚賀管林署 (北海道)	オオバヤナギ	* <i>Toisusu urbaniana</i>	14	8	40
	サワシバ	* <i>Carpinus cordata</i>	12	7	49
	シラカンバ	<i>Betula platyphylla</i> var. <i>japonica</i>	12	11	17
	マカンバ	<i>B. ermanii</i> var. <i>japonica</i>	28	19	135
	ダケカンバ	<i>B. ermanii</i>	14	12	21
	ハンノキ	<i>Alnus japonica</i>	13	9	28
	ミズナラ	* <i>Quercus mongolica</i> var. <i>grosse-serrata</i>	12	12	45
	ハルニレ	* <i>Ulmus davidiana</i>	13	12	36
	オオヤマザクラ	* <i>Prunus sargentii</i>	16	11	52
	イヌエンジュ	* <i>Maackia amurensis</i>	12	7	40
センノキ	* <i>Kalopanax pictus</i>	14	11	38	
高知	タイワンフウ	<i>Liquidambar formosa</i>	9-12	9.4-11.4	10-12
赤沼	スラッシュ・パイン	<i>Pinus elliottii</i>	16	13.2	22
	テーダマツ	<i>P. taeda</i>	14	12.6	22

注) * : 早生樹以外

** : 学名は大井次三郎 : 日本植物誌, 至文堂, 1962. P. 1560 に準拠した。

表3. 試料の気乾比重

伐採地	樹種	方法 (a)水置換法 (b)丸太計測 (c)コピー法	個数	最大	最小	平均	標準偏差	変動係数 (%)
(2)浅川実験林 (東京都)	<i>Robinia pseudoacacia</i>	(a)	5	0.71	0.67	0.69	0.01	2.18
		(b)	5	0.67	0.58	0.61	0.03	5.41
		(c)	5	0.69	0.63	0.66	0.02	3.24
	<i>Alnus hirsuta</i> var. <i>microphylla</i>	(a)	5	0.51	0.48	0.50	0.01	2.19
		(b)	5	0.58	0.45	0.49	0.05	9.37
		(c)	5	0.52	0.48	0.51	0.01	2.96
	* <i>Cornus controversa</i>	(a)	4	0.60	0.58	0.59	0.01	1.19
		(b)	4	0.61	0.50	0.55	0.04	7.68
		(c)	4	0.57	0.55	0.57	0.01	1.53
	<i>Larix leptolepis</i>	(a)	5	0.63	0.56	0.59	0.02	4.22
		(b)	5	0.55	0.52	0.54	0.01	2.21
		(c)	5	0.64	0.52	0.57	0.04	7.50
(3)赤沼試験地 (埼玉県)	<i>Alnus hirsuta</i> var. <i>sibirica</i>	(a)	4	0.56	0.53	0.55	0.01	2.23
		(b)	5	0.59	0.52	0.55	0.02	4.15
		(c)	5	0.55	0.52	0.54	0.01	2.02
	* <i>Styrax japonica</i>	(a)	5	0.71	0.69	0.70	0.01	1.14
		(b)	5	0.64	0.49	0.56	0.05	9.10
		(c)	5	0.69	0.63	0.67	0.02	3.50
	* <i>Eucommia ulmoides</i>	(a)	5	0.75	0.68	0.71	0.03	3.67
		(b)	5	0.66	0.59	0.63	0.02	3.89
		(c)	5	0.75	0.69	0.72	0.02	3.16
(4)六原農場 (岩手県)	Hybrid poplar	(a)	6	0.39	0.34	0.37	0.02	4.27
		(b)	6	0.42	0.32	0.37	0.04	10.58
	<i>Pterocarya rhoifolia</i>	(a)	6	0.40	0.36	0.38	0.01	3.52
		(b)	6	0.35	0.28	0.32	0.02	7.44
	<i>Betula platyphylla</i> var. <i>japonica</i>	(a)	6	0.58	0.53	0.55	0.02	2.85
		(b)	6	0.54	0.50	0.52	0.01	2.58
<i>Alnus hirsuta</i> var. <i>microphylla</i>	(a)	6	0.51	0.49	0.50	0.01	1.87	
	(b)	6	0.58	0.46	0.49	0.04	8.49	
<i>Liriodendron tulipifera</i>	(a)	6	0.54	0.42	0.46	0.04	9.22	
	(b)	6	0.45	0.41	0.42	0.01	3.25	
<i>Ailanthus altissima</i>	(a)	6	0.65	0.63	0.64	0.01	1.20	
	(b)	6	0.65	0.53	0.59	0.04	7.37	
(5)好 摩	<i>Robinia pseudoacacia</i>	(a)	6	0.69	0.65	0.68	0.01	1.86
		(b)	6	0.63	0.55	0.58	0.03	4.62
(6)岡 山	<i>Acacia molissima</i> (A)	(a)	6	0.75	0.73	0.74	0.01	0.93
		(b)	6	0.74	0.68	0.71	0.02	2.82
	<i>Acacia molissima</i> (B)	(a)	4	0.81	0.72	0.76	0.03	4.29
		(b)	4	0.76	0.68	0.71	0.03	4.48
	<i>Eucalyptus viminalis</i> (A)	(a)	4	0.73	0.65	0.70	0.03	4.65
		(b)	4	0.72	0.60	0.66	0.04	6.44
<i>Eucalyptus viminalis</i> (B)	(a)	6	0.72	0.66	0.68	0.02	2.82	
	(b)	6	0.74	0.57	0.66	0.06	8.60	
(1)千代田試験地 (茨城県)	* <i>Quercus acutissima</i>	(a)	5	0.99	0.96	0.98	0.01	1.04
		(b)	5	1.26	0.76	0.88	0.19	21.69
	* <i>Q. serrata</i>	(a)	5	0.92	0.87	0.89	0.02	2.07
		(b)	5	0.79	0.62	0.69	0.06	9.43

表 3. (つづき)

伐採地	樹種	方法 (a)水置換法 (b)丸太計測 (c)コピー法	個数	最大	最小	平均	標準偏差	変動係数 (%)
(8)浜松	* <i>Myrica rubra</i>	(a)	5	0.75	0.67	0.70	0.03	3.83
		(b)	5	0.66	0.60	0.64	0.02	3.35
	* <i>Quercus myrsinae-folia</i>	(a)	5	0.92	0.86	0.89	0.02	2.56
		(b)	5	0.96	0.84	0.90	0.04	4.53
	* <i>Q. acutissima</i>	(a)	5	0.85	0.80	0.82	0.02	1.97
(b)	5	0.85	0.71	0.78	0.05	6.23		
	* <i>Castanea crenata</i>	(a)	5	0.64	0.53	0.57	0.04	6.62
		(b)	5	0.61	0.38	0.52	0.08	15.29
	* <i>Acer palmatum</i> var. <i>palmatum</i>	(a)	5	0.75	0.71	0.73	0.01	1.82
		(b)	5	0.82	0.67	0.71	0.06	7.96
	(9)厚賀営林署 (北海道)	* <i>Toisusu urbaniana</i>	(a)	2	0.48	0.44	0.46	0.02
(b)			4	0.43	0.39	0.41	0.02	3.70
* <i>Carpinus cordata</i>		(a)	2	0.78	0.68	0.73	0.05	6.85
		(b)	4	0.72	0.60	0.66	0.05	6.87
<i>Betula platyphylla</i> var. <i>japonica</i>		(a)	4	0.65	0.58	0.61	0.03	4.18
		(b)	4	0.55	0.51	0.53	0.02	3.35
<i>Betula ermanii</i> var. <i>japonica</i>		(a)	2	0.73	0.72	0.73	0.01	0.69
		(b)	4	0.72	0.67	0.69	0.02	3.01
<i>B. ermanii</i>		(a)	3	0.73	0.68	0.71	0.02	2.91
		(b)	5	0.73	0.62	0.66	0.04	5.83
<i>Alnus japonica</i>		(a)	5	0.55	0.52	0.53	0.01	2.25
		(b)	5	0.52	0.48	0.50	0.01	2.74
* <i>Quercus mongolica</i> var. <i>grosseserrata</i>		(a)	5	0.70	0.65	0.68	0.02	2.69
	(b)	5	0.67	0.61	0.65	0.02	3.48	
* <i>Ulmus davidiana</i>	(a)	2	0.60	0.59	0.60	0.01	0.84	
	(b)	4	0.56	0.51	0.53	0.02	3.61	
* <i>Prunus sargentii</i>	(a)	2	0.56	0.55	0.56	0.01	0.90	
	(b)	4	0.56	0.46	0.50	0.04	7.57	
* <i>Maackia amurensis</i>	(a)	2	0.68	0.67	0.68	0.01	1.74	
	(b)	4	0.64	0.56	0.60	0.03	4.75	
* <i>Kalopanax pictus</i>	(a)	2	0.58	0.56	0.57	0.01	1.75	
	(b)	4	0.56	0.42	0.48	0.06	11.57	
(7)高知	<i>Liquidambar formosa</i>	(a)	5	0.71	0.66	0.69	0.02	2.70
		(b)	5	0.65	0.56	0.62	0.04	6.21
(3)赤沼	<i>Pinus elliottii</i>	(a)	5	0.47	0.41	0.43	0.02	5.30
		(b)	5	0.45	0.36	0.41	0.03	8.33
	<i>P. taeda</i>	(a)	5	0.46	0.42	0.44	0.02	3.80
		(b)	5	0.58	0.40	0.48	0.08	16.65

注) *印は表 2 と同じ。

265.9160 (自由度=32) の結果がえられ、危険率 1% で回帰は有意で、(c) 法は簡易な比重測定法として実用的に使える方法として興味深い (図 5)。

このようにフィールドでの丸太計測による比重の信頼性が高いことが確かめられたのでこれを使って単

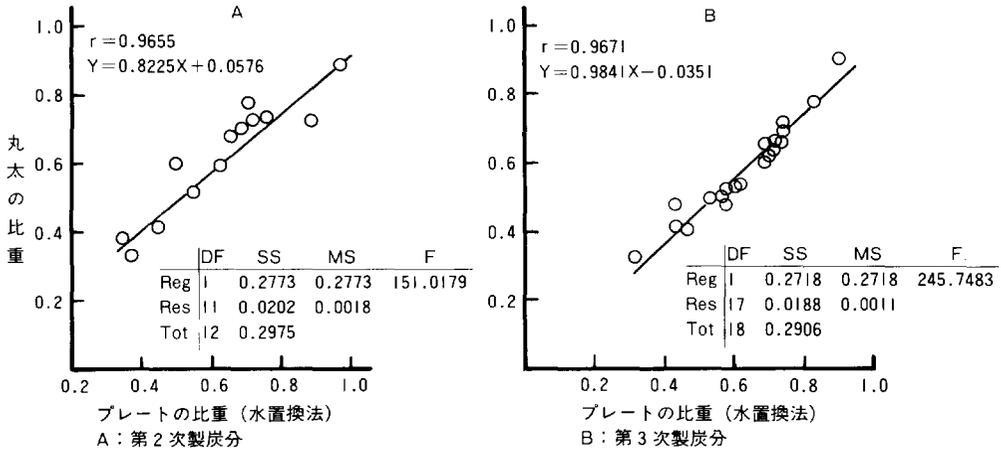


図 3. プレートで測った比重と丸太の計測によって得た比重との関係

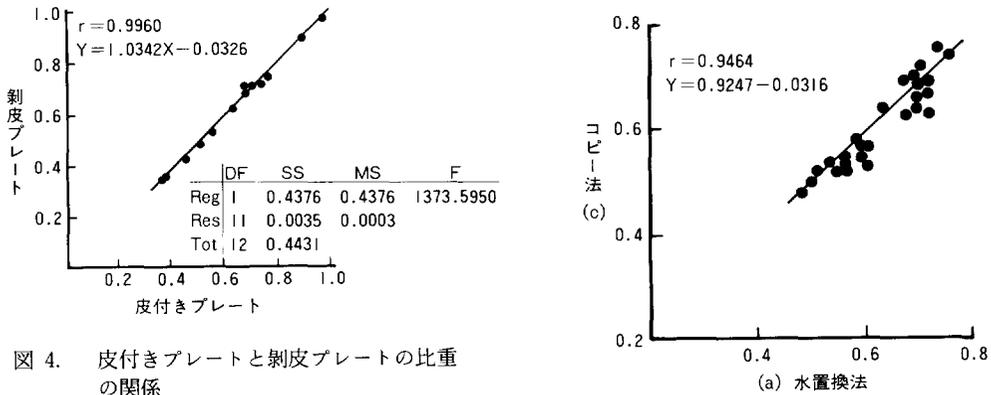


図 4. 皮付きプレートと剥皮プレートの比重の関係

図 5. (a) 水置換法と (c) コピー法による比重値の関係

木の重量生長を求めた。表 2 に挙げた各樹種の DBH (胸高直径) と樹高から幹材積表²⁹⁾ を使って材積を

求め樹齢で除したものを材積生長量とみなし、これに比重を乗じ幹重量生長量とした (表 4)。表 4 には材積生長量の大きかった順に、全 39 種中 17 を載せた。前述したように早生樹と考えられるものを入手し得る範囲で集めたので生長量の明瞭な選択基準によったわけではないが、1963 年度から全国規模で行われた早生樹育成の対象広葉樹³⁰⁾ と表出結果が一致し、コバノヤマハンノキ、アカシア類が上位にはいつている。また一般的に早生樹と考えられているポプラ、ユーカリ、カンバ類、ニセアカシアのほか表 1 に挙げた海外でのエネルギー造林樹種と同一または同属であるハンテンボク (*Liriodendron tulipifera*)、スラッシュパイン (*Pinus elliottii*)、テーダマツ (*P. taeda*)、シンジュ (*Ailanthus altissima*)、タイワンフウ (*Liquidambar*) がランクされた。本報は一例報告であり、取得木の林分の緯度も 42.3~33.3° と広く、また必ずしも早期育成を目標として育てたもののみではないので、表 4 の記載順がエネルギー生産量の順を表すものではないが樹種選択に大きな誤りはなさそうである。なお早生樹のスクリーニングに当たっては生長量のみではなく利用目的に合った材質、風・雪・霜・虫・病害、枝張り性、萌芽性など多

表 4. 幹材積および幹重量生長量

樹種 (伐採地)	A 単木材積 ^{a)} (m ³)	B 単木材積 生長量 ^{b)} (m ³ /yr)	C 比重 ^{c)} (気乾, 水分 12%)	D 単木重量 生長量 ^{d)} (絶乾 kg/yr)
改良 ポプラ	0,460	24.21×10 ⁻³	0.37	7.89
<i>Pterocarya rhoifolia</i>	0,191	11.24	0.32	3.17
<i>Liriodendron tulipifera</i>	0,180	9.47	0.42	3.50
<i>Betula platyphylla</i> var. <i>japonica</i> (六原)	0,171	9.00	0.52	4.12
<i>Alnus hirsuta</i> var. <i>microphylla</i> (六原)	0,133	7.00	0.49	3.02
<i>Acacia molissima</i> (A)	0,127	6.35	0.71	3.97
<i>Eucalyptus viminalis</i> (B)	0,149	6.21	0.66	3.61
<i>Pinus elliotii</i>	0,132	6.00	0.41	2.16
<i>P. taeda</i>	0,126	5.73	0.48	2.42
<i>Liquidambar formosa</i>	0,055	5.00	0.62	2.73
<i>Robinia pseudoacacia</i> (好摩)	0,085	5.00	0.58	2.55
<i>Eucalyptus viminalis</i> (A)	0,115	4.79	0.66	2.78
<i>Acacia molissima</i> (B)	0,092	4.60	0.71	2.87
<i>Betula ermanii</i>	0,086	4.10	0.66	2.38
<i>Ailanthus altissima</i>	0,106	4.08	0.59	2.12
<i>Betula ermanii</i> var. <i>japonica</i>	0,513	3.80	0.69	2.31
<i>B. platyphylla</i> var. <i>japonica</i> (厚賀)	0,059	3.47	0.53	1.62
<i>Quercus acutissima</i> (浜松)	0,126	3.23	0.78	2.22
<i>Alnus hirsuta</i> var. <i>microphylla</i> (浅川)	0,060	3.16	0.49	1.36

注) a) : 材積表および表 2 の樹高より計算
 b) : A/樹齡
 c) : 表 3 の (b) 丸太計測より計算
 d) : B×C×(1-0.12)

くの評価項目を設定する要がある。早生樹の定義は明瞭ではないが 10~15 年程度で所期の林分生長を示すことが前提となろう。生育良好とされる青森県三戸地方のコバノヤマハンノキについて千葉らの行った調査では林齡 10 年前後の単木材積, 0.0715 m³ が報告され³¹⁾, 表 4 同樹種の年生長量 0.00700 m³/yr とほぼ同じ値となっている。なお千葉らの報告中に参考例として林齡 10 年前後のアカシアモリシマ (清水) 0.0612, クヌギ (熊本) 0.0165, カラマツ (長野) 0.0189, ヤマナラシ (北見) 0.0170 m³ が挙げられている³¹⁾。またコバノヤマハンノキ³²⁾, アカシア類³³⁾⁻³⁶⁾, シラカンバ³⁹⁾ などについての林分調査がなされ, コバノヤマハンノキ (真室川地区, 6 年生) の 8.5~12.7 絶乾 ton/ha・yr³²⁾, アカシアモリシマ (福岡, 天然下種による 4 年生林分) の純生産量 35.3 絶乾 ton/ha・yr, フサアカシア (岡山, 4 年生) の純生産量 21~30 絶乾 ton/ha・yr³⁵⁾, シラカンバ幼齡林 (釧路) の幹重量生長 3.1 絶乾 ton/ha・yr³⁹⁾, コナラ (宮崎, 林齡 16~60 年天然林) の材積生長量 3.2~5.8 m³/ha・yr が報ぜられている⁴⁰⁾。只木らの調査によるアカシアモリシマ (天草, 幼齡林) の地上部純生産量 24~32 絶乾 ton/ha・yr は³³⁾ 前記福岡の例³⁴⁾ 同様きわめて高い例で, 一般に温暖帯落葉樹林の生産量は 5~10 絶乾 ton/ha・yr 程度である³⁴⁾ と言う。本報の供試木は林分の地位, 優・劣勢木または中間木の別などが未調査で, 林分密度はひいては林分としての生産量を推定することはできない。藤森によれば筑波地方のスギ, 近畿地方のアカマツ (ともに地位中) の樹齡-樹高曲線はおよそ図 6 の実線 (A, B) に示すとおりで, 本報の供試樹種を同じ座

標軸にプロットするとポプラ、シラカンバ、コバノヤマハンノキ、サワグルミ、ハンテンボク、タイワンフウ、シンジュを一群とする樹高生長のよかったもの、ユーカリ、ダケカンバ、スラッシュパイン、テ-ダマツ、アカシアモリシマのようなアカマツ、スギ線上に載るもの、およびクヌギ、ハルニレ、ヤマモモ、センノキ、イロハモミジ、イヌエンジュ、サワシバ、クリ、ミズナラなど早生樹と比較するために供試した市販黒炭原料である在来樹種の一群のように実線下方にプロットされるものに大別された。樹高は生長の良否判定の指標とすることができ、表4の表出結果とほぼ同じ傾向が認められた。なお平井は、林木の比重と林分の生産量について形質を加味してその生産効果を論じるべきであるとして、年平均生産量に加えて、北海道野幌におけるアオトドマツ(天然生林、樹齢70、ha当たりの本数390、他樹種86 m³混交)の年平均生産量は2.50 ton/ha・yr、トドマツ(天然生林、樹齢42、ha当たりの本数1030)3.29 ton/ha・yr、ドロ(樹齢40、ha当たりの本数480、)2.53 ton/ha・yr、ヤチダモ(樹齢40、ha当たり本数740)2.77 ton/ha・yrをあげている⁴¹⁾。

2. 早生樹およびその他の広葉樹の樹皮率および材・樹皮別発熱量⁴²⁾

早生樹およびその他の広葉樹から厚さ16 mmのプレートを切り出して比重を測定したが、同じ試料を使って樹皮率、材・樹皮別発熱量を測定した。また実測した比重を使って皮付き材の容積当たりの発熱量を計算したところ、サワグルミ1470〜クヌギ4020 cal/mlと幅広い値が得られた。一般に薪炭材は棚または束のような容積により取引されるので、熱量的には比重が高いものの方が有利である。

2.1 実験

前項表2に掲げた39種の試験材を試料とした。試料の採取方法は図2のとおりである。樹皮率はプレートを剥皮し、材・樹皮部をそれぞれ秤量、同時にそれらを105°Cで恒量になるまで乾燥して水分を定量し次式により求めた。

$$\text{樹皮率 (\%)} = \frac{\text{樹皮絶乾重量}}{\text{樹皮部絶乾重量} + \text{材部絶乾重量}} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

発熱量測定は島津製作所製自動ポンプ熱量計CA-3を使用し、常法によりおこなった。試料採取量は材部0.9 g、樹皮部0.6 g前後で、10⁻⁴ gまで精秤する。材の採取部位はプレート中心—外周のほぼ中央付

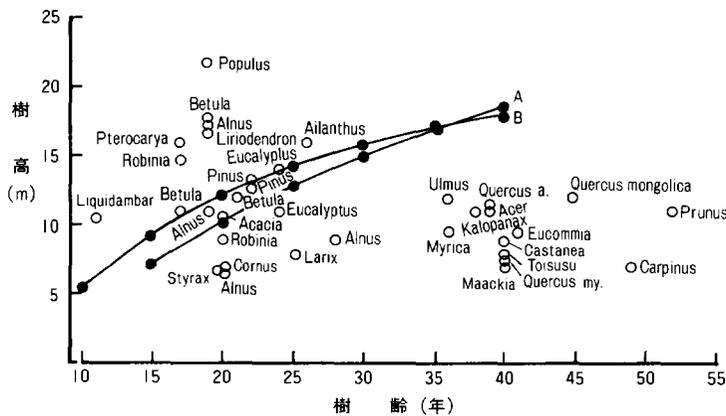


図6. 樹高-樹齢プロット
 注) A: アカマツ(近畿地方)
 B: スギ(茨城県)

表 5. 試料の樹皮率 (%) と発熱量

伐採地 (No.)	樹種	気乾 比重 (平均値)	樹皮率 (%) (平均値)	発熱量			
				cal/g(絶乾ベース)		cal/cc	
				材	樹皮	P ₁	P ₂
(2)浅川	<i>Robinia pseudoacacia</i>	0.66 (0.69)	9.6 (9.2)	4704	4975	4730	2747
	<i>Alnus hirsuta</i> var. <i>microphylla</i>	0.50 (0.50)	12.3 (12.0)	4715	4889	4736	2084
	* <i>Cornus controversa</i>	0.57 (0.59)	6.5 (6.5)	4779	4607	4769	2392
	<i>Larix leptolepis</i>	0.59 (0.59)	12.7 (13.5)	4985	4872	4971	2581
(3)赤沼	<i>Alnus hirsuta</i> var. <i>sibirica</i>	0.54 (0.55)	11.4 (14.1)	4740	4976	4767	2265
	* <i>Styrax japonica</i>	0.71 (0.70)	3.5 (3.7)	4745	4950	4752	2969
	* <i>Eucommia ulmoides</i>	0.71 (0.71)	5.5 (6.0)	4813	4779	4811	3006
(4)六原	<i>Populus</i> sp.	0.37 (0.37)	13.3 (13.0)	4780	4756	4777	1555
	<i>Pterocarya rhoifolia</i>	0.36 (0.38)	12.4 (12.3)	4660	4496	4640	1470
	<i>Betula platyphylla</i> var. <i>japonica</i>	0.53 (0.55)	12.0 (11.8)	4796	5359	4863	2268
	<i>Alnus hirsuta</i> var. <i>microphylla</i>	0.52 (0.50)	7.7 (7.7)	4710	5012	4733	2166
	<i>Liriodendron tulipifera</i>	0.43 (0.46)	13.8 (14.2)	4715	4524	4689	1774
	<i>Ailanthus altissima</i>	0.62 (0.64)	9.2 (8.8)	4624	5328	4689	2558
(5)好摩	<i>Robinia pseudoacacia</i>	0.66 (0.68)	12.3 (12.0)	4706	4870	4726	2745
(6)岡山	<i>Acacia molissima</i> (A)	0.74 (0.74)	12.4 (11.5)	4965	4918	4723	3076
	<i>Acacia molissima</i> (B)	0.80 (0.76)	12.2 (10.6)	4679	4960	4713	3318
	<i>Eucalyptus viminalis</i> (A)	0.64 (0.70)	19.1 (10.7)	4782	4125	4657	2623
	<i>Eucalyptus viminalis</i> (B)	0.66 (0.68)	8.4 (7.1)	4882	4052	4813	2795
(1)千代田	* <i>Quercus acutissima</i>	0.95 (0.98)	23.5 (25.1)	4761	4957	4807	4019
	* <i>Q. serrata</i>	0.91 (0.89)	17.2 (17.6)	4637	4671	4643	3718
(8)浜松	* <i>Myrica rubra</i>	0.69 (0.70)	13.8 (14.5)	4674	4610	4665	2833
	* <i>Quercus myrsinaefolia</i>	0.86 (0.89)	11.6 (7.8)	4665	4422	4637	3509
	* <i>Q. acutissima</i>	0.80 (0.82)	27.2 (25.6)	4654	4925	4728	3329
	* <i>Castanea crenata</i>	0.56 (0.57)	15.6 (17.4)	4699	4763	4709	2321
	* <i>Acer palmatum</i> var. <i>palmatum</i>	0.73 (0.73)	5.6 (5.9)	4683	4339	4664	2996

表5. (つづき)

伐採地 (No.)	樹種	気乾 比重 (平均値)	樹皮率 (%) (平均値)	発熱量			
				cal/g(絶乾ベース)			cal/cc
				材	樹皮	P ₁	
(9)厚賀	<i>*Toisusu urbaniana</i>	0.44 (0.46)	12.3 (11.8)	4693	4640	4686	1814
	<i>*Carpinus cordata</i>	0.78 (0.73)	9.2 (9.1)	4641	5338	4705	3230
	<i>Betula platyphylla</i> var. <i>japonica</i>	0.58 (0.61)	10.1 (9.6)	4711	5530	4793	2446
	<i>B. ermanii</i> var. <i>japonica</i>	0.73 (0.73)	10.6 (9.7)	4647	4748	4658	2992
	<i>B. ermanii</i>	0.71 (0.71)	8.0 (8.0)	4670	4866	4686	2928
	<i>Alnus japonica</i>	0.54 (0.53)	9.1 (9.1)	4690	4927	4712	2239
	<i>*Quercus mongolica</i> var. <i>grosseserrata</i>	0.70 (0.68)	12.4 (12.2)	4693	4990	4730	2914
	<i>*Ulmus davidiana</i>	0.60 (0.60)	10.6 (11.7)	4667	4149	4612	2435
	<i>*Prunus sargentii</i>	0.56 (0.56)	0.0 (9.4)	4658	5408	4725	2328
	<i>*Maackia amurensis</i>	0.67 (0.68)	11.4 (11.1)	4719	5581	4818	2841
	<i>*Kalopanax pictus</i>	0.58 (0.57)	8.0 (8.8)	4725	4730	4725	2412
(7)高知	<i>Liquidambar formosa</i>	0.70 (0.69)	13.9 (12.8)	4732	4125	4648	2863
(3)赤沼	<i>Pinus elliottii</i>	0.42 (0.43)	17.4 (17.0)	5019	5227	5055	1868
	<i>P. taeda</i>	0.43 (0.44)	10.6 (9.4)	4823	5115	4854	1837

近で、たとえばニセアカシアのように心材部の大きいものは心材部を採取している。樹皮は内外皮をおおむね構成比に近く採り測定した。JIS M 8814 (石炭およびコークス類の発熱量測定方法) に準じ2回の測定値の許容差を 50 cal としたが材部の再現性はきわめて良く、許容差に達するまでの1試料の繰り返し測定数は材部で平均2.2回、樹皮部で2.6回であった。

すなわち材部ではほとんど2回で測定を終了し、3回を要したものが数点含まれる程度である。2回の測定差の Range は材で 0.4~56 cal/g, 測定値の 0.01~1.2% であった。

2.2 結果と考察

得られた樹皮率および材・樹皮別発熱量および皮付き材の重量当たり発熱量 (cal/g, 絶乾ベース) と容積当たり発熱量 (cal/cc, 気乾ベース) を表5に示す。なお樹皮率は個体、樹齢、採取部位、生育地などによる変動が大きい。試験材の伐採地、胸高直径、樹齢、樹高は表2に示した。これらは一例報告で、普遍的な値がえられているとは限らないがユーカリを除き、産地を異にする同一樹種間で近接した値を示している。これらの Range, 平均値, 標準偏差, 変動係数は表5のとおりであるが、広葉樹材部の発熱

表 6. 表 5 のまとめ

項 目	針・広別	個数	最 小	最 大	平 均	標準偏差	変動係数 (%)
樹皮率 (%)	針・広	39	3.7	25.6	11.5	4.46	38.8
樹皮率 (%)	広	36	3.7	25.6	11.3	4.52	39.8
材 (cal/g, 絶乾ベース)	広	36	4624	4882	4710	54.7	1.2
樹皮 (cal/g, 絶乾ベース)	広	36	4052	5581	4814	380.4	7.9
皮つき材 (cal/g, 絶乾ベース)	広	36	4612	4863	4721	58.8	1.2
皮つき材 (cal/cc, 気乾ベース)	針・広	39	1470	4019	2622	570.6	21.8
皮つき材 (cal/cc, 気乾ベース)	広	36	1470	4019	2666	563.8	21.1

注) 針: 針葉樹 広: 広葉樹

量平均値 4710 cal/g (絶乾ベース) は里中が 59 種の北海道産広葉樹材で得られた測定値の平均 4730 cal/g²⁷⁾ とよく一致している。樹皮の発熱量は重松らが九州産樹皮など 96 種について測定し、広葉樹樹皮について平均 4700 cal/g, 針葉樹樹皮で 5100 cal/g (いずれも絶乾ベース) を得ている⁴⁹⁾。本項での樹皮の発熱量測定結果は表 5 に示すように材部より分散が大きい。

皮付き材の重量当たりおよび容積当たりの発熱量は次式により求めた。

$$P_1 \text{ (cal/g)} = W (1 - BR/100) + B \cdot BR/100 \quad \dots\dots\dots(4)$$

$$P_2 \text{ (cal/cc)} = 0.88 \cdot P_1 \cdot SP \quad \dots\dots\dots(5)$$

- P_1 (cal/g): 皮付き材の重量当たりの発熱量
- W : 材部の発熱量 (cal/g)
- BR : (3) 式で求めた樹皮率
- B : 樹皮の発熱量 (cal/g)
- P_2 (cal/cc): 皮付き材の容積当たりの発熱量 (気乾ベース)
- 0.88: 気乾水分 (12%) に対する実質割合
- SP : 気乾比重

一般に薪炭材は窯前の炭材取り引きを始め、容積取り引きの事例が多く、容積当たりの発熱量を求めることは実用的に意味がある。なお水分による発熱量低下を無視できないことはよく知られており、水の蒸発潜熱の項を差し引いた、いわゆる低発熱量は次式で求められる。

$$\text{低発熱量 (g/g)} = \text{高発熱量 (cal/g)} - 600 (9H + W) \quad \dots\dots\dots(6)$$

H は元素分析による水素の量 (g/g) で、木材の場合は近似的に 0.06 が用いられ、次式により水分補正を行うと、

$$H \text{ (g/g)} = H\% \times \{(100 - \text{水分}\%)/100\} \times 1/100$$

になる。

ここで、 W は水分量 (g/g) である。

今回得られた材部の発熱量の平均値 (広葉樹) 4710 cal/g を使った水分-低発熱量の関係は既報のとおり²⁶⁾ である。コパノヤマハンノキおよびニセアカシアの水分による容積当たり発熱量の低下の例では重量当たりの発熱量に比べ傾斜が小さく、また水分 40% 以上では重量-容積間の値の開きは小さくなる²⁶⁾。薪炭材は前述のとおり容積取り引きであるので、実用上からも水分による容積当たりの発熱量の低

下を知る必要がある。また高比重のものが容積当たりの発熱量が高く有利であると前に述べた。表5によれば供試 *Quercus* 属の全種であるクヌギ、コナラ、シラカシ、ミズナラが上位にランクされる。また容積当たりの発熱量が高く、生長量も大きいものとして早生樹中有利なのはユーカリ、ニセアカシア、マカンバ、ダケカンバ、タイワンフウ、アカシアモリシマが挙げられる。*Quercus* 属については最近の統計によると、人口林の面積および蓄積はクヌギが 44×10^3 ha, 1937×10^3 m³, コナラ類が 1×10^3 ha 以下, 50×10^3 m³ で両者の合計は広葉樹造林面積の全国総計 153×10^3 ha の 29%, 同蓄積 12596×10^3 m³ の 16% にあたる⁴⁴⁾。人工林におけるクヌギ、コナラ類の生長量は東大・清澄演習林(千葉県)で $4 \sim 6$ m³/ha・yr である⁴⁵⁾。また前記6種の早生樹中まとまった蓄積があるのはマカンバ・ダケカンバであるが、広葉樹全般についての賦存状況調査が現在林野庁において実施されており、現段階ではまだ量的な把握が困難である。カンバ類は北海道、本州中部以北、四国の高山に生育しており、樹皮中に精油がある。なお北米産 *Betula lenta* は樹皮・小枝から sweet birch oil を製造する。今回の樹皮の発熱量測定結果でもシラカンバ樹皮は高い値を示している。*Betula* 類の生長は早く、前述の試算では単木当たり 4×10^{-3} m³/yr が得られ、この値はアカシアモリシマとクヌギの中間であった。北海道におけるカンバ類人工林の収穫予想表では1等地で林齢10~30年の場合 $4 \sim 5$ m³/ha・yr である⁴⁶⁾。また北海道芦別岳付近、標高230~260mの地点のダケカンバの生長量 5.28 m³/ha・yr との報告⁴⁷⁾ がなされている。アカシアモリシマは樹皮よりのタンニン取得を目的として1958年頃盛んに造林された。前述の諸例では生産量 35.3 絶乾 ton/ha・yr (福岡・4年生林分) または $24 \sim 32$ 絶乾 ton/ha・yr (天草・幼齢林) のような旺盛な生長が報じられている。ユーカリは千葉県松戸市において市の緑化樹として積極的に導入され、また神戸製鋼所の工場緑化木として植えられている。

ユーカリ、アカシアはいずれも暖帯性で植栽地が限定される。タイワンフウ原産地は中国大陸東部、台湾で、現在林業試験場 四国支場(高知市)のほか四国・九州・岡山で植栽されている。四国支場での樹高生長は林齢12年でおおよそ10mで、前述の図6とほぼ一致する。生長はきわめてよく、深根性で風害に強く材は堅い(気乾比重0.69)。耐寒性はユーカリ、アカシア類より優れている⁴⁸⁾。幹は精油を含み、かつては医療用に使われた。いずれにせよ現時点では上記6種の早生樹の成林面積は明らかではないが、容積当たりの発熱量高く日本で生育・植栽可能な木質エネルギー植物として有望である。

3. 日本産針葉樹の発熱量⁴⁹⁾

木質エネルギーを考える上で、木材の発熱量は欠くことのできない燃料評価上のパラメータである。燃料としての樹種の選択、燃焼装置の設計または商取引だけでなく、エネルギー資源量調査における林分のポテンシャル推定に際しても必要な計算基礎になる。一般に針葉樹は樹脂・精油が多く広葉樹より発熱量が高いことが知られている。里中によれば、北海道産針葉樹材12種について最小4820、最大5170、平均4960 cal/g(絶乾ベース)が得られており²⁷⁾、これは同じく北海道産広葉樹59種の平均値4730 cal/g²⁷⁾より約200 cal/g高い。しかし既往文献には国産材、とくに針葉樹材についての実測発熱量の記載が少なく、産地や個体、個体内の部位その他の諸ファクター別に、それらを網羅した試料の収集は難しいので、やはり数多くのデータによる普遍的な数値の集積が必要である。林業試験場では1963年より10年計画のプロジェクト『日本産主要樹種の性質』⁵⁰⁾の対象試料として針葉樹24種、広葉樹46種を収集しており、それらの材の採取地、木取り、比重、容積密度数、平均年輪幅をはじめ物理的、物理化学的および化学的諸性質が、きわめて、ことこまかに調査されている。このプロジェクト用試料の中より針葉樹19種

を供試し、同時に比較のための国産ハイマツ材および外国産針葉樹材、計 6 樹種についても発熱量を実測した。

3.1 実 験

試料の番号・記号は上記プロジェクトと共通である。発熱量測定と同時に試料水分を測定し、実測値と絶乾ベース換算発熱量とを併記した。発熱量測定は JIS M 8814-1985 に準じて行った。使用機種は島津製作所製自動ポンプ熱量計 CA-3 である。

3.2 結果と考察

表 7 の 1 J イチイ〜24 F ヒノキアスナロについて得られた数値は、最大 5356 最小 4589、平均 4972 cal/g で、標準偏差 161.3、変動係数 3.2% で、これらは前述した里中の北海道産材 12 種の値ときわめてよく一致している。

次に前記したように今回の試料は一連の試験・分析がすでになされているので⁵¹⁾、その中から木材分析値を表 8 に表出し ($X_1 \sim X_6$ とする)、今回実測した発熱量 Y との相関関係を調べた。材の発熱量は表 7 の右端の列の辺・心材平均値とした。辺心材別の測定値を欠くものについては同表右から 2 列目の値を使った。

なお木材分析値の中、灰分率は表中に掲げていないが、0.14% (トガサワラ)〜0.73% (ヒノキアスナロ) で平均 0.38% である。この灰分値は石炭などに比べ非常に小さく、燃料評価上見逃せないことを付記する。 $X_1 \sim X_6$ と Y との単相関の中、 X_2 のアルコールベンゼン可溶分%と発熱量 Y との相関関係は相関係数 $r = 0.588$ で、危険率 5% で有意であった。 α -セルロース含有量%との相関は $r = -0.456$ で危険率 10% で有意であった。前者を図 7 に示した。なお発熱量とリグニン含有量との相関は、相関係数 $r = 0.059$ が得られ、有意でなかった。

4. 樹皮の工業分析

38 種の早生樹およびその他の広葉樹皮の工業分析および熱分析を行った⁵²⁾。比重および発熱量測定を行ったものと同一試料である。工業分析結果を表 9 に示す。表 10 はそのまとめである。木炭の工業分析はしばしば行われ、得られた値は炭化温度の推定その他品質評価上の目安となる。木材・樹皮の工業分析は余り行われていないが、その例は皆無ではない⁵³⁾。1952 年刊の化学便覧⁵⁴⁾には、木材の揮発分として 70〜78% の数字が挙げられている (他の工業分析値は無し)。

また固体燃料の工業分析値から発熱量を推定する式が提出されているが⁵⁵⁾、樹皮の場合は揮発分または固定炭素との間に相関関係が認められなかった。すなわち、揮発分と発熱量との相関関係を検討して得られた相関係数は $r = 0.0069$ (d.f. = 37)、固定炭素と発熱量との間は $r = 0.0430$ (d.f. = 37) で、いずれの場合も相関は有意でない。また樹皮の熱分析結果では熱分析サーモグラム上の減量開始温度と揮発分%との関係は、木炭の場合と異なり⁵⁶⁾、相関係数が低く $r = 0.0003$ (d.f. = 36) で、相関は有意でなかった。

5. 樹皮の元素分析値と発熱量との関係⁵⁷⁾

ここでは基本的な燃料分析項目である元素分析の結果および、元素分析値と発熱量との関係を考察した。元素分析値は各種の燃料計算を行う上で、例えば理論空気量、生成ガス、燃焼効率の計算の際などに欠くことのできない諸元のひとつである。木材ではおよそ C : 50%, H : 6%, O : 44% で、この値は樹種による変動がほとんどないことが知られている⁵⁸⁾⁵⁹⁾。一方樹皮は化学組成が材部より複雑で主要 3 成分のほか、タンニン、スベリン、ロウ、テルペン類、ポリフェノール類、色素、アルカロイド、サポニン等と枚

表7. 針葉樹の発熱量

試料** 記号	樹種	辺材 または 心材	発熱量 (cal/g, 気乾ベース)	水分 (%, 生材 ベース)	発熱量 (cal/g, 絶乾ベース)	辺材平均 (cal/g, 絶乾ベース)
1J	イチイ <i>Taxus cuspidata</i>	辺材	4533	8.09	4932	5031
		心材	4733	7.74	5130	
2N	カヤ <i>Torreya nucifera</i>	辺材	4511	8.38	4923	5002
		心材	4611	9.24	5080	
3M	イヌマキ <i>Podocarpus macrophyllus</i>	—	4482	10.45	5004	—
4M	モミ <i>Abies firma</i>	—	4393	10.77	4923	—
9J	カラマツ <i>Larix leptolepis</i>	辺材	4418	8.27	4816	4932
		心材	4522	10.40	5047	
11C	アカエゾマツ <i>Picea Glehnii</i>	—	4433	8.38	4839	—
12J	トウヒ <i>P. hondoensis</i>	辺材	4299	11.09	4835	—
		心材	4412	10.44	4926	4881
13M	トガサワラ <i>Pseudotsuga japonica</i>	—	4462	9	4933	—
14M	ツガ <i>Tsuga Sieboldii</i>	辺材相当	4349	10.29	4848	4914
		部分 材中心	4441	10.80	4979	
15L	アカマツ <i>Pinus densiflora</i>	—	4646	10.21	5175	—
16K	ヒメコマツ <i>P. pentaphylla</i>	辺材	4521	9.28	4984	4967
		心材	4524	8.56	4947	
17N	クロマツ <i>P. Thunbergii</i>	辺材 心材	4081	11.06	4589	—
18G	スギ <i>Cryptomeria japonica</i>	辺材	4461	9.97	4955	4970
		心材	4468	10.37	4985	
19J	コウヤマキ <i>Sciadopitys verticillata</i>	—	4804	10.32	5356	—
20J	ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i>	—	4585	—	—	—
21J	サワラ <i>C. pisifera</i>	辺材	4443	9.43	4906	5113
		心材	4793	9.90	5320	
22J	ネズミ <i>Thuja Standishii</i>	—	4772	—	—	—
23J	アスナロ <i>Thujopsis dolabrata</i>	—	4633	—	—	—
24F	ヒノキアスナロ <i>T. dolabrata (var.)</i>	辺材	4369	10.70	4893	—
		心材	4735	—	—	
	ハイマツ <i>Pinus pumila*</i>	心材	4647	10.89	5215	—
		樹脂組織 部分を除く	4424	—	—	
	スプルース <i>Picea sp*</i>	—	4289	10.26	4779	—
	オウシュウトウヒ <i>P. excelsa</i>	—	4368	10.29	4869	—
	ラジアータ・パイン <i>Pinus radiata*</i>	—	4524	10.04	5028	—
	ダグラスファー <i>Pseudotsuga menziesii*</i>	辺材	4391	11.05	4936	4952
		心材	4474	9.92	4967	
	ウエスタンヘムロック <i>Thuja heterophylla*</i>	—	4364	10.13	4855	—

注) *印の樹種はプロジェクト外。

**生産地 C:帯広, F:青森, G:秋田, J:長野, K:名古屋, L:大阪, M:高知, N:熊本

表 8. 試料の化学組成と発熱量

試料 記号	樹 種	木 材 分 析 値 (%) ⁵⁰⁾						発 熱 量	
		可 溶 分		ベント ーザン X ₃	ホロセ ルロー ス X ₄	α-セル ロー ス X ₅	リグ ニン X ₆	(cal/g 絶乾ベース)	
		熱水 X ₁	アルコー ルベンゼン X ₂					Y	備考
1J	<i>Taxus cuspidata</i>	11.1	11.5	5.5	58.5	38.2	28.1	5031	
2N	<i>Torreya nucifera</i>	6.7	6.6	4.9	63.8	45.3	34.5	5002	
3M	<i>Podocarpus macrophyllus</i>	3.2	1.5	10.9	65.0	49.4	35.7	5004	
4M	<i>Abies firma</i>	3.6	2.3	5.2	69.8	49.0	33.5	4923	
9J	<i>Larix leptolepis</i>	9.5	3.2	5.6	68.5	47.8	28.0	4932	
11C	<i>Picea Glehnii</i>	2.8	2.0	6.7	73.5	49.9	27.8	4839	
12J	<i>P. hondoensis</i>	3.3	2.2	5.2	64.4	41.9	28.8	4881	
13M	<i>Pseudotsuga japonica</i>	4.4	3.5	5.1	68.1	47.1	33.1	4933	心材
14M	<i>Tsuga Sieboldii</i>	4.1	3.0	4.3	71.0	51.0	31.1	4914	
15L	<i>Pinus densiflora</i>	3.9	4.1	7.0	65.8	43.6	26.1	5175	
16K	<i>P. pentaphylla</i>	3.2	8.1	4.7	68.4	44.5	27.1	4967	
17N	<i>P. Thunbergii</i>	3.0	3.3	6.7	62.9	44.0	25.8	4589	
18G	<i>Cryptomeria japonica</i>	3.1	2.6	7.3	73.3	48.6	32.3	4970	
19J	<i>Sciadopitys verticillata</i>	6.6	11.0	4.7	60.8	38.7	28.5	5356	
21J	<i>Chamaecyparis pisifera</i>	7.4	9.4	5.1	60.2	41.0	30.7	5113	
24F	<i>Thujaopsis dolabrata</i> (var.)	4.5	4.2	5.9	75.2	48.4	33.0	4893	

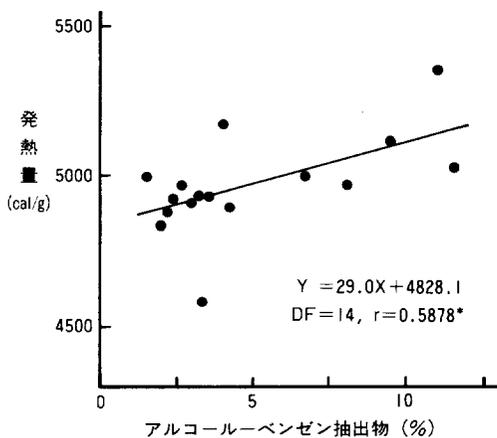


図 7. アルコールベンゼン抽出物量と発熱量との関係
注) *危険率 5% で有意

挙にいとまが無い。燃料化学的にはこれら個々の化合物の識別・定量よりもトータルな C, H, O, N の含量を知ることが必要である。しかし樹皮の元素分析値を対象とした既往データは余り無く、多くは他の記述に付随したデータとして数例の元素分析値が挙げられているに過ぎない。恐らく樹皮は材部以上に産地、個体、植物体の部位による成分変動がおおきく、普遍的な値を求めにくいとの予想によるものであろう。しかし燃焼計算などの際に樹皮についての検討を行うことなしに、その元素分析値を木材のそれと同じと仮定して近似的に使うことは、問題がある。前項において、ニセアカシア、ポプラ、ユーカリ、アカシアモリシマなどの早生樹およびその他の

広葉樹について、燃料資源的な観点から比重²⁶⁾、樹皮率、材・樹皮別発熱量の測定⁴²⁾を行ったが、ここでは同一樹皮 38 種類について元素分析を行い、N, C, H, O を定量した。また前回実測した樹皮の発熱量と今回得られた元素分析値との関係を検討した。

表9. 樹皮の工業分析値

伐採地 (No.)	樹種	工業分析値 (%)			
		水分	灰分	揮発分	固定炭素
(2)浅川	<i>Robina pseudoacacia</i>	9.35	3.75	76.39	10.51
	<i>Alnus hirsuta</i> var. <i>microphylla</i>	7.86	4.01	70.06	18.07
	* <i>Cornus controversa</i>	9.04	3.86	73.29	13.81
	<i>Larix leptolepis</i>	10.49	1.25	67.84	20.42
(3)赤沼	<i>Alnus hirsuta</i> var. <i>sibirica</i>	8.87	2.72	72.40	16.01
	* <i>Styrax japonica</i>	10.29	4.49	73.27	11.95
	* <i>Eucommia ulmoides</i>	8.88	7.55	71.00	12.53
(4)六原	<i>Populus</i> sp.	8.64	4.07	72.95	14.34
	<i>Pterocarya rhoifolia</i>	7.73	4.62	71.15	16.50
	<i>Betula platyphylla</i> var. <i>japonica</i>	7.33	1.23	80.80	10.64
	<i>Alnus hirsuta</i> var. <i>microphylla</i>	10.04	6.99	71.86	11.11
	<i>Liriodendron tulipifera</i>	9.08	2.97	77.53	10.42
	<i>Ailanthus altissima</i>	9.23	3.69	78.82	8.26
(5)好摩	<i>Robinia pseudoacacia</i>	8.63	5.86	75.00	10.51
(6)岡山	<i>Acacia molissima</i> (A)	10.22	2.38	63.94	23.46
	<i>Acacia molissima</i> (B)	10.32	2.79	64.36	22.53
	<i>Eucalyptus viminalis</i> (A)	10.47	6.58	75.19	7.76
	<i>Eucalyptus viminalis</i> (B)	10.78	5.54	74.69	8.99
	* <i>Quercus acutissima</i>	8.13	1.78	—	—
	* <i>Q. serrata</i>	9.00	3.00	74.61	13.39
(8)浜松	* <i>Myrica rubra</i>	10.11	2.36	66.18	21.35
	* <i>Quercus myrsinaefolia</i>	8.50	5.12	75.38	11.00
	* <i>Q. acutissima</i>	9.40	4.60	74.50	11.50
	* <i>Castanea crenata</i>	9.66	4.82	74.93	10.59
	* <i>Acer palmatum</i> var. <i>palmatum</i>	10.52	7.03	75.09	7.36
(9)厚賀	* <i>Toisusu urbaniana</i>	9.85	5.88	70.59	13.68
	* <i>Carpinus cordata</i>	8.89	5.35	75.40	10.36
	<i>Betula platyphylla</i> var. <i>japonica</i>	8.70	2.00	79.23	10.07
	<i>B. ermanii</i> var. <i>japonica</i>	9.59	1.86	76.58	11.97
	<i>B. ermanii</i>	9.77	2.22	74.36	13.65
	<i>Alnus japonica</i>	9.14	3.89	71.35	15.62
	* <i>Quercus mongolica</i> var. <i>grosseserrata</i>	9.20	5.27	74.63	10.90
	* <i>Ulmus davidiana</i>	10.48	7.70	72.41	9.41
	* <i>Prunus sargentii</i>	9.10	2.33	76.84	11.73
	* <i>Maackia amurensis</i>	6.75	2.79	76.25	14.21
	* <i>Kalopanax pictus</i>	10.13	6.85	75.80	7.22
(7)高知	<i>Liquidambar formosa</i>	10.13	7.20	72.48	10.19
(3)赤沼	<i>Pinus elliottii</i>	11.45	0.93	68.88	18.74
	<i>P. taeda</i>	11.30	1.36	68.36	18.98

注) * 在来樹種。

** 表 2 参照。

表 10. 表 9 のまとめ

	水分	灰分	揮発分	固定炭素
最大	11.45	7.70	80.80	23.46
最小	6.75	0.93	63.94	7.22
平均	9.41	4.07	73.28	13.23
標準偏差	1.041	1.975	3.786	4.255
変動係数(%)	11.06	48.53	5.17	31.92

5.1 実 験

5.1.1 供試樹皮

発熱量を測定した樹皮と同一の試料を微粉碎して使用した。成育地、樹齡、胸高直径、樹高は前述した(表 2)。

5.1.2 実験方法

Perkin Elmer Elemental Analyzer Model 240 を使って、N,C,H を定量した。試料量は 1500~1800 μg。O は次式による計算値である。

$$O\% = 100\% - (N + C + H + \text{灰分}) \%$$

5.2 結果と考察

5.2.1 元素分析結果について

得られた元素分析値は表 11 のとおりである。なお、実測した発熱量を同表に併記した。また表 12 にそれらの Range、平均値、標準偏差および変動係数を示す。

樹皮の化学組成は一般に多様性に富むことが知られているが、今回の元素分析値結果では N を除き、変動係数は C : 3.69%, H : 7.37%, O : 6.07% で予想以上にバラツキは小さかった。ただし N の変動係数は 60.61% で樹種によるバラツキが大きい。N, C, H, O の平均値は絶乾ベースでそれぞれ 0.72%, 47.81%, 5.59%, 41.22% であった。木材の元素分析値は樹種による差がほとんど無く、およそ C : 50%, H : 6%, O : 44% であることが知られている⁵⁸⁾⁵⁹⁾。表 12 の結果では絶乾ベース表示の場合、樹皮は灰分が材部より多いので、C, H, O 値は材より低いが、無水無灰ベースでは C : 50.08%, H : 5.85%, O : 43.58% となり整数比では C : 50, H : 6, O : 43 と、材部と全く一致する。今回の実験材料の収集範囲は北海道から四国にわたっており、かなり広域ではあるが試料数 n=38 で、それほど多数ではない。しかし前項における発熱量測定結果および後述する発熱量と元素分析値との相関関係から、妥当な値が得られていると考えられる。

これらの結果から燃焼計算上の元素分析値として、樹皮は化学組成が材部より複雑であるものの、木材と同じ数値である C : 50%, H : 6%, O : 44% を使うことができることが判った。なお N は燃焼排ガス中の NOx の一因となるので、N 含量の多い樹種を表示した。また H% の高い樹種に高発熱量のものが多く(表 13)。

5.2.2 Dulong 式による計算発熱量と実測発熱量との関係

一般に固体燃料の元素分析値より発熱量を推定する式としていわゆる Dulong 式が使われている⁶⁰⁾。

$$Hg = 81C + 342.5(H - O/8) + 22.0S \quad \dots\dots\dots(7)$$

Hg : 高発熱量 (cal/g), C, H, O : それぞれ元素分析値 (%)

表 11. 早生樹およびその他の広葉樹の樹皮の元素分析値 (% , 絶乾ベース)

伐採地** (No.)	樹種	N	C	H	O***	灰分	発熱量 (cal/g) 絶乾ベース)
(1)浅川	<i>Robinia pseudoacacia</i>	0.57	47.29	5.54	42.46	4.14	4975
	<i>Alnus hirsuta</i> var. <i>microphylla</i>	1.74	49.71	5.72	38.48	4.35	4889
	* <i>Cornus controversa</i>	0.74	47.89	5.53	41.62	4.22	4607
	<i>Larix leptolepis</i>	0.60	49.40	5.23	43.37	1.40	4872
(3)赤沼	<i>Alnus hirsuta</i> var. <i>sibirica</i>	0.58	48.91	5.62	41.91	2.98	4976
	* <i>Styrax japonica</i>	0.66	49.13	5.46	39.74	5.01	4950
	* <i>Eucommia ulmoides</i>	0.58	46.13	5.67	39.33	8.29	4779
(4)六原	<i>Populus</i> sp.	0.59	49.00	5.90	40.06	4.45	4756
	<i>Pterocarya rhoifolia</i>	1.54	47.45	5.88	40.12	5.01	4496
	<i>Betula platyphylla</i> var. <i>japonica</i>	0.42	49.72	6.17	42.36	1.33	5359
	<i>Alnus hirsuta</i> var. <i>microphylla</i>	1.01	47.49	5.24	38.49	7.77	5012
	<i>Liriodendron tulipifera</i>	0.41	45.35	6.00	44.97	3.27	4524
	<i>Ailanthus altissima</i>	1.22	46.47	5.97	42.27	4.07	5328
(5)好摩	<i>Robinia pseudoacacia</i>	2.09	44.90	5.59	41.10	6.41	4870
(6)岡山	<i>Acacia molissima</i> (A)	1.05	49.48	4.97	41.85	2.65	4918
	<i>Acacia molissima</i> (B)	1.08	49.14	4.89	41.78	3.11	4960
	<i>Eucalyptus viminalis</i> (A)	0.29	42.97	4.92	44.47	7.35	4125
	<i>Eucalyptus viminalis</i> (B)	0.30	42.99	4.97	45.53	6.21	4052
(1)千代田	* <i>Quercus serrata</i>	0.38	46.68	5.50	44.14	3.30	4671
(8)浜松	* <i>Myrica rubra</i>	0.96	46.89	5.00	44.52	2.63	4610
	* <i>Quercus myrsinaefolia</i>	0.54	45.48	5.31	43.07	5.60	4422
	* <i>Q. acutissima</i>	0.63	47.39	5.47	41.43	5.08	4925
	* <i>Castanea crenata</i>	0.48	48.25	5.61	40.32	5.34	4763
	* <i>Acer palmatum</i> var. <i>palmatum</i>	0.51	44.69	5.21	41.73	7.86	4339
(9)厚賀	* <i>Toisusu urbaniana</i>	0.60	48.12	5.42	39.34	6.52	4640
	* <i>Carpinus cordata</i>	0.68	50.25	6.20	37.00	5.87	5338
	<i>Betula platyphylla</i> var. <i>japonica</i>	0.36	51.25	6.23	39.97	2.19	5530
	<i>B. ermanii</i> var. <i>japonica</i>	0.54	48.91	5.75	42.74	2.06	4748
	<i>B. ermanii</i>	0.62	48.93	5.81	42.18	2.46	4866
	<i>Alnus japonica</i>	0.96	49.14	5.79	39.83	4.28	4927
	* <i>Quercus mongolica</i> var. <i>grosseserrata</i>	0.47	48.07	5.96	39.70	5.80	4990
	* <i>Ulmus davidiana</i>	0.54	44.46	5.29	41.11	8.60	4149
	* <i>Prunus sargentii</i>	0.64	49.55	6.10	41.15	2.56	5408
	* <i>Maackia amurensis</i>	1.62	53.21	6.87	35.31	2.99	5581
* <i>Kalopanax pictus</i>	0.34	46.61	5.66	39.77	7.62	4730	
(7)高知	<i>Liquidambar formosa</i>	0.44	44.63	5.08	41.84	8.01	4125
(3)赤沼	<i>Pinus elliottii</i>	0.25	51.23	5.37	42.10	1.05	5227
	<i>P. taeda</i>	0.24	49.54	5.34	43.35	1.53	5115

注) *在来樹種

**表 2. 参照

***100 - (N+C+H+灰分) %により計算。

表12. 表11のまとめ (n=38)

項 目		最 大	最 小	平 均	標 準 偏 差	変 動 係 数 (%)
N%	OD*	2.09	0.24	0.72	0.433	60.41
	d.a.f.**	2.23	0.24	0.75	0.456	60.61
C%	OD	53.21	42.97	47.81	2.293	4.80
	d.a.f.	54.85	45.84	50.08	1.846	3.69
H%	OD	6.87	4.89	5.59	0.430	7.71
	d.a.f.	7.08	5.05	5.85	0.431	7.37
O%	OD	45.53	35.31	41.32	2.163	5.23
	d.a.f.	48.54	36.40	43.32	2.243	5.18
灰分%	OD	8.60	1.05	4.56	2.185	47.89
	d.a.f.	—	—	—	—	—
発熱量	OD	5581	4052	4830	383.6	7.94
	d.a.f.	5753	4320	5059	350.8	6.94

注) * 絶乾ベース

** 無水無灰ベース

表13. 比較的NまたはH%の高い樹皮

N ≥ 1%		H ≥ 5.9%		発熱量平均値 (4800 cal/g) との比較 (cal/g)
	H%, 絶乾 ベース		H%, 絶乾 ベース	
(2)浅川 <i>Alnus hirsuta</i> var. <i>microphylla</i>	1.74	(4)六原 <i>Populus</i> sp.	5.90	低 (4756)*
(4)六原 <i>Pterocarya rhoifolia</i>	1.54	<i>Pterocarya rhoifolia</i>	5.88	低 (4496)
<i>Alnus hirsuta</i> var. <i>microphylla</i>	1.01	<i>Betula platyphylla</i> var. <i>japonica</i>	6.17	高 (5359)
(5)好摩 <i>Robinia pseudoacacia</i>	2.09	<i>Liriodendron tulipifera</i>	6.00	低 (4524)
(6)岡山 <i>Acacia molissima</i> (A)	1.05	<i>Ailanthus altissima</i>	5.97	高 (5328)
<i>Acacia molissima</i> (B)	1.08	(5)厚賀 <i>Carpinus cordata</i>	6.20	高 (5338)
(8)浜松 <i>Myrica rubra</i>	0.96	<i>Betula platyphylla</i> var. <i>japonica</i>	6.23	高 (5530)
(9)厚賀 <i>Alnus japonica</i>	0.96	<i>Quercus mongolica</i> var. <i>grosseserrata</i>	5.96	高 (4990)
<i>Maackia amurensis</i>	1.62	<i>Prunus sargentii</i>	6.10	高 (5408)
		<i>Maackia amurensis</i>	6.87	高 (5581)

注) * 絶乾ベース

S: 燃焼性硫黄 (%), 81, 342.5, 22.0: それぞれ C, H, S% 当たりの燃焼熱 (cal)

石炭では含有酸素が燃焼に際して、その全量が含有水素と結合して水が生成すると考えられており⁶⁰⁾、(7)式右辺第2項括弧内の $(H - O/8)$ で与えられる水素を有効水素と呼んでいる⁶⁰⁾。(7)式による計算発熱量を X とし、実測発熱量を Y として石炭および樹皮についてプロットすると図8が得られる。石炭の元素分析値および実測発熱量は文献値で⁶⁰⁾、n=17 である。樹皮の場合 S%=0 とした。図8によ

れば石炭・樹皮とも、ほぼ同一の回帰直線に乗るのがわかる。ただし石炭の方が適合性がよく、計算値と実測値間の差の平均は 77.5 cal/g,d.a.f. (無水無灰ベース)であった。樹皮では常に計算値の方が低く、その差の平均は 814 cal/g, 絶乾ベース, または 852 cal/g,d.a.f. で、樹皮の発熱量の平均値 4830 cal/g, 絶乾ベース, または 5058 cal/g,d.a.f. の 17% となり、石炭の発熱量平均値 8370 cal/g,d.a.f. の 0.09% であるのと異なり、無視できない。石炭の場合 (7) 式への適合性がよい理由として次の (a), (b) が考えられる。

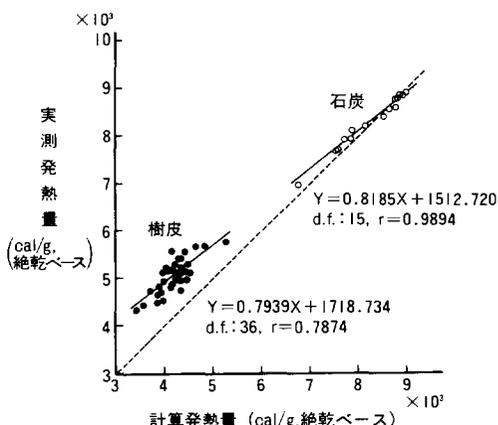


図 8. 計算発熱量と実測発熱量との関係

(a) 前述のように石炭・樹皮とも X-Y プロットはほぼ一直線上に乗る。勾配はいずれも 0.8 である。図 8 中の点線は X-Y の相関が $r=1$ の場合を示す。回帰直線の性質上、平均発熱量の低い樹皮のグループの方が点線からの離れ方が大で、より Y 軸側へ近接するのが図上で明らかである。したがって (7) 式への適合性が石炭の方がよく、また樹皮については実測値 > 計算値であるのが図上より理解できる。なお実測発熱量を推定式でどの程度説明できるかを知るために寄与率を求めたところ、石炭で $r^2=97.9\%$ 、樹皮で $r^2=62.0\%$ であった。

(b) Dulong 式は一種の理論式であるが含有酸素が燃焼以前にすでに水素と結合済みで発熱にはこの水素は関与しないとの仮定の上に立っている。樹皮の場合酸素含量が石炭より大で (今回の文献値 $n=17$ の場合の石炭 0% 平均値: 8.1%), 樹皮では (7) 式右辺第 2 項括弧内の $(H - O/8)$ がきわめて小さな値、またときとしてマイナスになるため (7) 式による計算値が過小となる。発熱量測定時の封入酸素圧は 30 気圧で、点火により瞬時に完全燃焼が行われるわけであるが、このときの樹皮中の酸素挙動に関して Dulong 式は部分的に成立せず、当然炭素と結合し CO_2 生成反応の併存が考えられる。また酸素単独の離脱もありえよう。ただし生成比率を確かめることは困難である。つまり発熱量に有効にかかわる水素量は $(H - O/8)$ で与えられるより多いはずである。

また一方樹皮中の H が分子内での水の生成に全くあらずからず、また CO_2 , H_2O 生成に伴う解離熱の影響を無視するとすれば、平均組成%を使って $81 \times 47.8 + 342.5 \times 5.6 = 5790$ cal/g となり、表 12 の発熱量平均 4830 cal/g より 960 cal/g 過大な値となる。

現実には分子内酸素による水素の消費, CO_2 生成反応, 解離熱の影響により (7) 式による計算値との中間的な発熱量が実測されると思われる。

次に、実測値-Dulong 式による計算値の差の原因を同式第 2 項の $O/8$ にあるとして、次のように補正係数を求めた。Dulong 式による計算値を X, 実測値を Y とし、

$$Y - X = \{81 C + 342.5 (H - O/8 \cdot x)\} - \{81 C + 342.5 (H - O/8)\} \dots \dots \dots (8)$$

$$x = 1 - (Y - X) / 42.813 \times O \dots \dots \dots (9)$$

38 樹皮の C, H, O 値から x を求めると平均値 $x=0.5412$ がえられた。

次に $x=0.541$ として (7) 式を次のように補正,

$$Hg=81C+342.5(H-O/8 \times 0.541) \dots\dots\dots(10)$$

(10) 式による計算発熱量を X' とし、実測発熱量を Y として回帰式、 $Y=0.9962 X'+10.766$ が得られた。回帰直線の勾配は $0.9962 \approx 1$ で、寄与率 94.43%、相関係数 $r=0.9717$ (d.f.=36, 危険率 1% で有意) と、きわめて適合性が向上した。したがって (10) 式により元素分析値からの発熱量の推定が可能であることが分かった。

5.2.3 元素分析値と実測発熱量との相関について

C, H, O (%) を独立変数とし、実測発熱量 (cal/g) を Y とし相関分析を行った。回帰常数, 相関係数を表 14 に示す。いずれも危険率 1% で有意であった。C% と実測発熱量との関係は図 9 のとおりである。

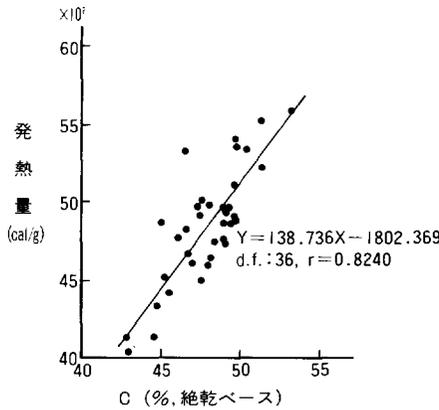


図 9. C% と発熱量との関係

6. ま と め

比重, 発熱量, 工業分析値, 元素分析値などは森林バイオマスの熱化学的変換 (直接燃焼, 炭化, ガス化等) を行う際に必要な, 最も基本的な性質である。例えば製炭の際の原料木材 (炭材) の比重が木炭の炭質に大きく影響する。また薪炭材は容積取引なので容積一重量の読み替えのために比重が必要となる。また発熱量は通常 1g 当たりで表示されるが容積当りに換算すると当然比重の高い薪炭材の方が熱量的に有利である。実験室的に約 40 種類の早生樹などの比重を水置換法で

表 14. 樹皮の元素分析値と実測発熱量との相関

独立変数 Y	従属変数 X		回 帰 常 数	傾 斜	自由度	相 関 係 数 r
発熱量 cal/g, 絶乾ベース	絶乾 ベ ー ス	C (%)	138.74	-1802.37	36	0.8240**
		C, H (%)	113.84C			
	C, H, O (%)	244.88H	-1979.88	35	0.8522**	
発熱量 cal/g, d.a.f.*	d.a.f.	C (%)	116.61C			
		C, H (%)	262.76H			
	C, H, O (%)	9.33O	-2597.90	34	0.8486**	
発熱量 cal/g, d.a.f.*	d.a.f.	C (%)	143.45	-2125.96		0.7468**
		C, H (%)	117.58C		36	
	C, H, O (%)	224.43H	-2143.41	35	0.7784**	
		C, H, O (%)	66.46C			
			166.68H			
			-49.48O	2897.34	34	0.7737**

注) * 無水無灰ベース
**危険率 1% で有意

計ったところ、平均値で0.38~0.98が得られたが、窯前での丸太の計測によって求めた値との相関はきわめて高く ($r=0.9655$)、野外における比重計測の信頼性が裏付けられた。また試験木について調査した胸高直径、樹高、樹齢と得られた比重値とを計算諸元として材積生長量を求め上位17樹種をリストアップすると、これらは1963年度から全国規模で行われた早生樹育成試験の対象樹種と一致し、早生樹として選んだ試料樹種に選択上の大きな誤りはないと考えられる。次に同一試料について樹皮率、材・樹皮別発熱量を測定した。樹皮率の平均値は11.5%、広葉樹材の発熱量平均値は4710 cal/g、樹皮の発熱量平均値は4810 cal/gであった。また先に測定した比重値を使って容積当たりの発熱量を計算したところ、1470 cal/ml (サウダグミ)~4020 cal/ml (クスギ)と幅広い値が得られた。本邦産針葉樹の発熱量については報告値が少ないので、林業試験場で行ったプロジェクト研究「日本産主要樹種の性質」の対象針葉樹種の材部について発熱量を測定した。またすでに報告された木材分析値との相関関係を求めたところ、発熱量とアルコールベンゼン可溶分量%および α -セルロース含有量%との相関が有意であった。

樹皮の工業分析が行われた例は少ない。比重、発熱量を測定した試料について実測したところ、水分、灰分、揮発分、固定炭素の順で平均値9.41%、4.07%、73.28%および13.23%がえられた。固体燃料の評価の目的で工業分析値が求められるケースが今後は増加することと思われる。

上記の樹皮を試料として元素分析を行って興味ある知見が得られた。すなわち樹皮の化学組成は材部より複雑で、主要3成分のほかタンニン、スベリン、ロウ、テルペン類、ポリフェノール類、色素、アルカロイド、サポニンと枚挙に暇ないが、無水無灰ベースでは木材の元素分析値とほぼ同じ値、C:50%、H:6%、O:43%が得られ、かつ樹種間の変動も予想されたよりはるかに小さかった。一般に固体燃料の元素分析値より発熱量を推定するために、いわゆるDulong式がつかわれる。そこでこの式により樹皮の計算発熱量を求め実測発熱量と比較したところ石炭と異なり適合性が低かった。そこで補正式を提出するとともに、適合性の低い理由の考察を行った。

またC、H、Oの値と実測発熱量の回帰分析の結果、元素分析値から発熱量の推定が可能であることが認められた。

III 森林バイオマスの熱分解・炭化

森林バイオマスからエネルギー生産を目的とする熱化学的変換としては、燃焼、熱分解、炭化、ガス化、液化などの諸反応があげられる。これらの反応はそれぞれ独立した別個のものでなく反応は常に併存し相互に関係しあって進行するので、重点とする生産物、例えば木炭、液状溜出物、燃料ガス、液体燃料による熱エネルギーの中、何を主要目的にするかによって変換条件を対応させるべきである。そこで木材の熱分解挙動に対する基礎的知見を得るため木材および単離構成成分の示差熱分析、セルロースの熱重量分析、木材の熱膨張分析を行った。ついで早生樹その他の広葉樹を原料として野外のコンクリートブロック窯で3次にわたって製炭試験を行い窯内における収率分布、炭化経過の概要について述べ、また熱分析によって得られた知見にもとづいて炭化プロセスの理論的考察を行った。またザツ黒炭製炭時に得られた木酢液のベンゼン可溶分から、フェノール油を分離、分別蒸留、セルロース・セライト等量混合物上での、水一シクロヘキサン系の分配クロマトグラフィにより得られたフラクション中にグアヤコールなどのメトキシフェノール類を確認した。

1. 木材の示差熱分析^{61),62)}

示差熱分析法 (DTA) は早くから粘度鉱物等の無機物の熱分析法として発達をみたものである。自動記録式分析器の普及につれて高分子科学の分野に導入され、高分子材料の熱安定性、1次・2次転移点、脱着、再結晶、熱分解、重縮合反応等の検出、解析などのほか、低分子の有機物については物質の同定もしくは定量にも利用され、有機物の熱分析法としては熱重量分析法 (TG) と並んで広く用いられている。特にこの方法は広い温度領域内の熱的变化を比較的短時間に検出することができ、熱的特性の概観を行うに適した分析法といえる⁶³⁾。

測定法は原理的には簡単で、熱的に安定な標準物質を試料の近傍にできるだけ同一温度条件下に置いて一定昇温速度で加熱すると、温度上昇に従い試料側に前記の様な態変化や化学反応に基づく吸発熱が起こり、試料・標準物質間に温度差が生じる。これを標準物質の温度に対し連続的に検出するものであるが、詳細は成書^{64)~66)}や雑誌に寄せられた解説^{63)67)~71)}にゆずりたい。木材関連高分子の DTA としては Morita らのセルロース、ヘミセルロース等の多糖類についての報告⁷²⁾が、有機化合物を対照としたさきがけの研究として数多く引用されている。Sanderman および Augustin は木材の熱分解に関する一連の研究において DTA を用い反応過程の追跡を行った⁷³⁾。谷口、中戸⁷⁴⁾は針葉樹材の加熱による微細構造の変化について DTA-TG を X 線的手法と併せ用いて論じ、沢辺らは⁷⁵⁾木材の熱分解に際しての構成成分の熱的挙動を論じている。そのほか、木材の燃焼機構、防災処理効果に関し、Eickner⁷⁶⁾の研究がある。

本報では本州産汎用樹種であるブナ、その構成成分、スギおよびその構成成分などを対象に常温から 500°C までの範囲で DTA を行い、この温度域内での木材の熱的性質の概観を試みた。特に低温域での転移または小規模の化学反応の見逃しを避けるため、試料セット後、測定系内を減圧乾燥し、100°C 付近の水分離脱による吸熱現象の除去につとめた。一般に天然高分子物質の DTA 例中には主反応前後におけるベースラインの変動が著しく、その位置を決めがたい場合を散見するが本実験においてはピーク間の分離よく、安定したベースラインを示すサーモグラムが得られた。また高温部に現れるピークは帰属が容易であるが、より低温側のものについては単離フラクションの DTA の結果から帰属の推定を行った。

1.1 実 験

1.1.1 試 料

木粉：ブナおよびスギ、150 メッシュふるい通過分。

ホロセルロース：ワイズ法により調製。

ジオキサンーリグニン (DL)：脱脂木粉をジオキサンー塩酸で水浴上 6 時間還流して抽出、汙別し、濃縮する。濃縮液を水中に滴下し汙別、乾燥後 4% 硫酸で 4 時間還流して後加水分解し、残さを乾燥後、エーテル可溶分を除去した。

ミルドウッドリグニン (MWL)：改良 Bjorkman 法⁷⁷⁾による。

Klason リグニン：72% 硫酸を用い常法による。

セルロース：ホロセルロースを N₂ 気流下 10% 水酸化カリで抽出 (常温) 後、70% エタノール、で洗浄した。灰分は 0.1% であった。

キシラン：ブナホロセルロースより単離・精製。林産化学部微生物化学研究室より供与を受けた。

1.1.2 装 置

理学電機製自動記録式示差熱分析装置を用いた。熱電対：アルメル—クロメル，坩：カンタル常用 1000°C まで，DTA 感度： $\pm 25\sim 1000\ \mu\text{V}$ 。

1.1.3 測定条件

標準物質：アルミナ，950°C に焼成。

温度範囲：常温 \sim 500°C

示差感度：クロメル—アルメル $\pm 50\ \mu\text{V}$

昇温速度：5°C/分

予備乾燥条件：試料セット後系内を減圧 (2 mmHg)，46°C，3 時間乾燥し，次いで減圧のまま常温まで放冷後，空気または窒素で 1 気圧とし測定を開始する。

試料充填法：試料とアルミナとを乳鉢中で軽く磨砕しながら混合し，少量ずつセル内に落下させる。

試料量：記録紙中央にゼロラインを定め，示差感度 $\pm 50\ \mu\text{V}$ にしたとき，できるだけ明瞭なピークが得られるよう試料重量を加減した。したがって試料の反応性により採取量が異なる。すなわちリグニンで 30 \sim 90 mg，ホロセルロースで 70 \sim 140 mg，木粉で 110 \sim 160 mg である。

1.2 結果

ブナ木粉を N_2 中で測定すると，286°C，351°C，405°C に 3 個の発熱ピークが認められる (図 10，A の点線部分)。これらをピーク II，III，IV とすると，図 10 の図上より， N_2 中における木粉の熱的パターンは，単離フラクションであるホロセルロース+リグニンのピークの加成されたものであることが図上で明らかである。ただしホロセルロースおよびセルロースにおいては相当ピークが木材より低温側に移行している。

スギにおいても単離成分の加成によるパターンの関係はほぼ同じ (図 11) で， N_2 中の 3 ピークは，それぞれヘミセルロース，セルロース，リグニンの熱分解に起因するものである。次に各ピークおよび関連ピークの考察を進める。

1.2.1 ピーク I および II

ピーク II は空気中の測定において低温側へ移行し， N_2 中とやや異なる形状を示す。空気中では 250°C \sim 270°C に 2 個 (ときに 3 個) のピークが分離される (図 10 および 11 の A，実線部分)。この温度範囲はいわゆる木材の着火温度として実用上重要な温度である。これらの中で，低温側のピークを I，高温側のものを II とすると II は N_2 中の 286°C のピークと同じ性質のものと考えられる。また単離リグニンは酸化反応性に富み，空気中の測定では 270°C 附近をピークとする顕著な発熱ピークが認められる。材中のリグニンもやはり酸化反応性が大で，酸化的雰囲気下での木材加熱ではいち早く酸素を捕らえ酸化発熱を示すと考えられる。したがって図 10 A のピーク I はリグニンの酸化発熱によると考えた。

キシランの発熱ピークは 276°C で (図 12) 単離リグニンの発熱ピークよりやや高温側に出現している。

すなわち木材を空気中で加熱すると，まず材中のリグニン部分の選択的な酸素の捕捉が行われ，木材は酸化発熱を起こし，つぎにヘミセルロースの熱分解に起因する発熱が起こると考えられる。

1.2.2 ピーク III および単離セルロースの DTA

ピーク III は雰囲気の影響少なく，空气中酸素中ともに位置形状に変化はほとんどない。単離セルロースについても同様である。またセルロースでは木材の主要構成成分中最もシャープな熱分解の吸熱を示し，ついで，熱的重縮合による発熱が現れる。比較のために行ったワットマン・セルロースパウダーの DTA

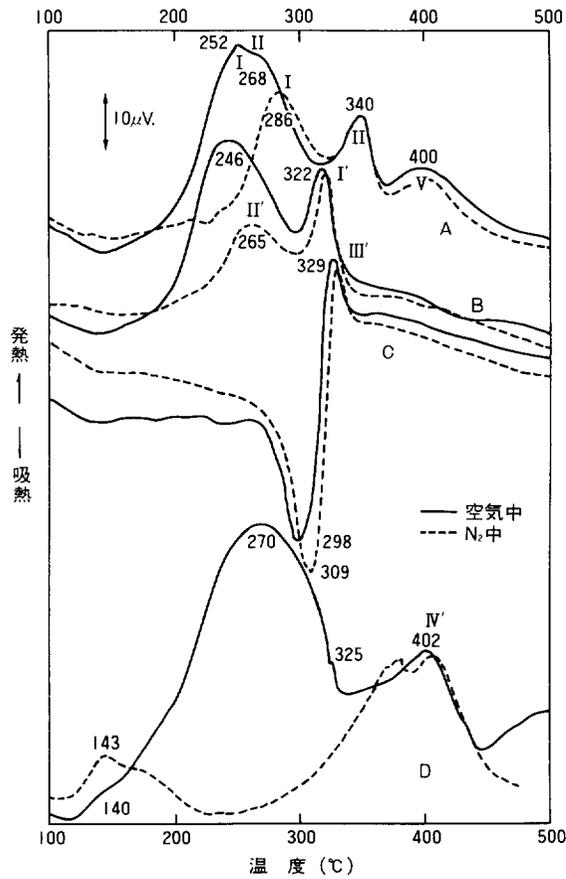


図 10. ブナおよびその構成成分の DTA

注) A: ブナ (*Fagus crenata*)

B: ホロセルロース C: セルロース

D: DL

では空気中の分解吸熱が 2 段階に現れているのが認められた (表 15)。

1.2.3 ピーク IV および単離リグニンの DTA

ピーク IV はリグニンの熱分解によるもので、ホロセルロースに DL を混ぜて DTA を行うとピーク IV 相当の発熱がみられる。

単離リグニンについては数例⁽⁷³⁾⁽⁷⁵⁾を除いては DL または MWL の DTA が行われていないので、樹種、単離法を異にする数種のリグニンのサーモグラムおよびピーク位置を示した (図 13)。空気中で 270℃ 附近に顕著な酸化発熱を示す点はすべてに共通しているが、320℃ 附近の小さな発熱は認められないものもある。N₂ 中ではスギ MWL において二つのピークがやや離れて存在する点が他と異なっている。

1.2.4 低温部の吸熱傾向について

測定開始に先立って十分脱湿を試みていること、脱湿不十分な試料について、充填法、測定条件を同じ

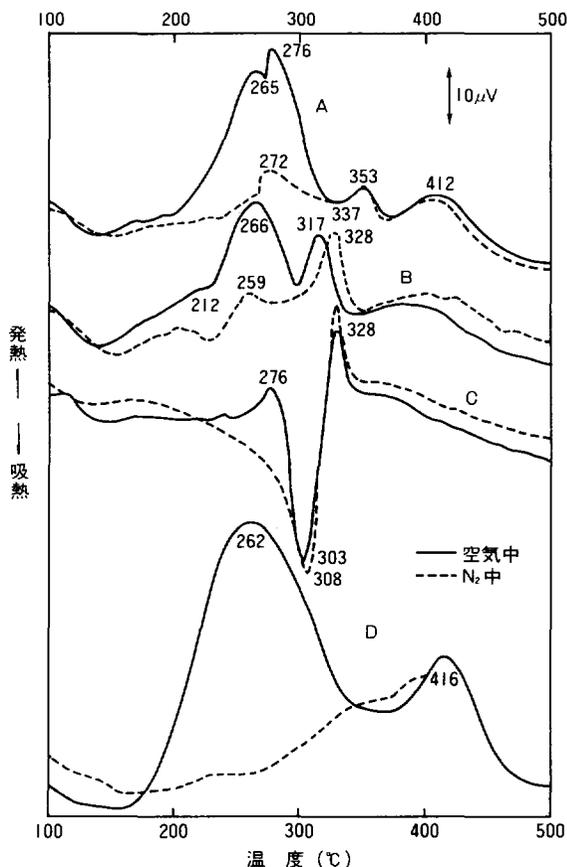


図 11. スギおよびその構成成分の DTA

注) A: スギ (*Cryptomeria japonica*)
 B: ホロセルロース C: セルロース
 D: DL

くして DTA を行うと本条件下では脱水のピークよりブナで 20°C 高温側に吸熱ピーク帯が認められた。この吸熱はリグニンのようなアモルファスな物質でより明瞭であることから、これは脱水を主とするものでなく、材のアモルファス部分の軟化によるものと思われる。しかしこの吸熱は高温部の熱分解により生ずるピーク群と比べ当然、不明瞭で再現性も劣り、低温部の小さな熱異常の検出はやや困難である。

1.2.5 結果のまとめと考察

(1) ブナ、スギおよび関連高分子物質を対象に昇温速度 5°C/分 で 500°C までの DTA を行い、窒素、空気両雰囲気下での測定から木材の熱的性質の概要を考察した。

(2) 270~410°C までの窒素中ではブナ、スギにおいては 3 ピークの分離が認められる。低温側から、ヘミセルロース、セルロース、リグニンの熱分解に関与するピークを示している。空気中ではヘミセルロースの熱分解に起因するピークがやや低温側に移行するとともに、ピークの“みだれ”が起り 250°C~260°C に新しいピークの分離が認められる。単離リグニン、ヘミセルロース等の熱的パターンから低温側に

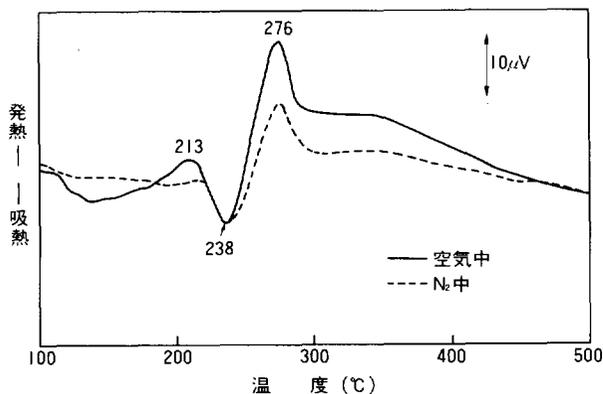


図 12. キシランの DTA

表 15. 木材および構成成分の DTA ピーク (°C)

試料		雰囲気	I	II		III	IV
ブナ (<i>Fagus crenata</i>)	木材	空気	252	268	(318)	349	400
		N ₂	—	286	(324)	351	404
	ホロセルロース	空気		246	(299)	322	
		N ₂		265	(300)	324	
	セルロース	空気			(298)	329	
		N ₂			(309)	331	
	キシラン	空気	(238)	276			
		N ₂	(240)	277			
DL-リグニン	空気	270				402	
	N ₂	—				382, 406	
スギ (<i>Cryptomeria japonica</i>)	木材	空気	263	276	(331)	353	412
		N ₂	—	272	(334)	353	409
	ホロセルロース	空気		266	(301)	317	398
		N ₂		259		328	406, 421
	セルロース	空気			(303)	328	
		N ₂			(308)	329	
	DL-リグニン	空気	262				416
		N ₂	—				418
ワットマン セルロース粉末	空気			(324)	(345)	367	
	N ₂				(350)	371	

注) カッコ内は吸熱ピーク

分離するピークはリグニンの酸化発熱であろうと考えた。すなわち着火点付近でまずリグニン中の活性部分が酸化され、次にヘミセルロースの酸化と熱分解が起こり、つぎにいったんやや吸熱方向にむかった後、セルロースの熱的重縮合による発熱ピークが木材のサーモグラム上に明瞭に検出され、最後にリグニンの熱分解に伴う発熱が現れる。TG ではこの様な反応の識別は不可能であるので、熱的挙動の概観を行うに

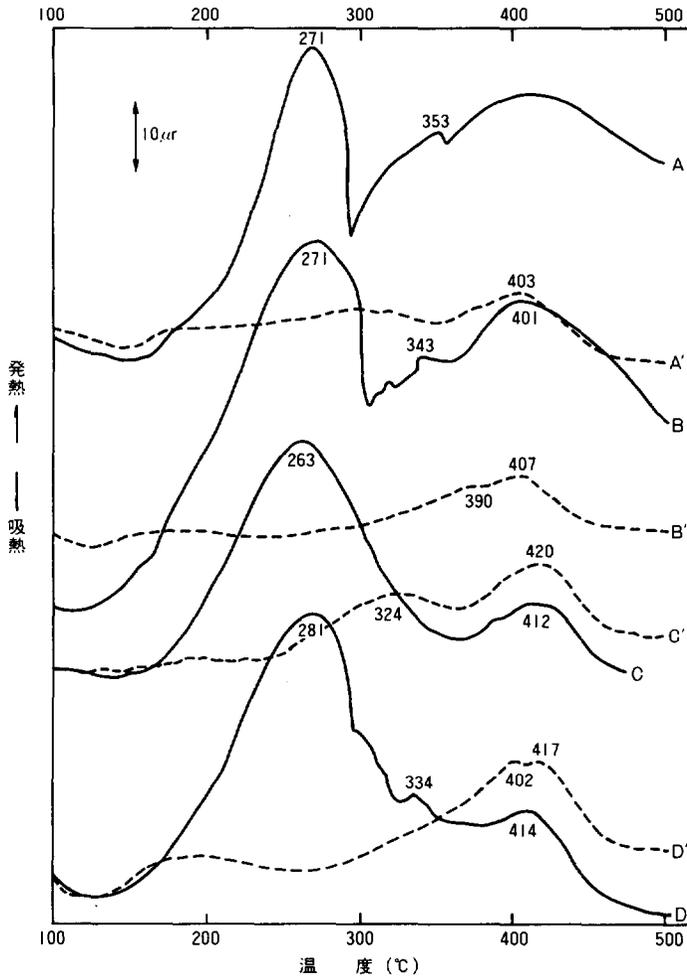


図 13. 各種単離リグニンの DTA

注) A: ブナの MWL (空气中), A': N₂ 中
 B: シナノキの DL (空气中), B': N₂ 中.
 C: スギの MWL (空气中), C': N₂ 中.
 D: ヒノキの DL. (空气中), D': N₂ 中

は DTA は好都合であるといえよう。リグニンは上記のごとく雰囲気の影響大であるのに反し、セルロース、ホロセルロース、キラシン等のパターンはふんい気による影響が比較的少なく、またキシラン、セルロースの熱分解点は吸熱現象として明瞭にその位置を認めることができる。またセルロースは他の主要 2 成分より熱的に安定で、本実験条件下では木材の着火点相当の発熱に関与していない。

(3) 十分脱湿を行った木材では 140°C 附近に吸熱傾向を示し、これは材の軟化によると考えられる。

2. セルロースの熱分解挙動^{78) 79)}

さきにブナ、スギ木粉の DTA を行い、セルロースに起因する発熱ピークをサーモグラム上 350°C に分離することができた。単離セルロースは他の主要 2 成分と異なり比較的単純なパターンを示し、鋭い吸

表 16. セルロース熱分解の活性化エネルギー

試料	次数	温度 (°C)	活性化エネルギー (Kcal/mol)	DTA
リ ン タ ー	0	280~310	66	吸熱
	1	300~325	57	吸熱→発熱
DP	0	285~310	70	吸熱
	1	305~325	61	吸熱→発熱

熱を伴って分解する。この反応はひきつづき発熱過程に入る。このパターンは他の繊維素、たとえばアビセル、ワットマンセルロース粉、リントー、溶解パルプ等に共通である。

2.1 TGA

リントーまたは NDP (針葉樹溶解パルプ) をセルロース試料としてその TG による重量減少曲線の動力学的解析を行った。セルロースの熱的解重合は初期のランダムな高分子鎖の切断に引き続いて整然とした depropagation による解重合が起こり、その反応次数は 0 次または 1 次として扱うことができるとされている^{80)~85)}。

TGA による熱的解重合反応の速度として

$$-dWr/dt = kWr \cdot \exp.n \dots\dots\dots(11)$$

が用いられる。ただし左辺は反応率、右辺は k は恒数、Wr は時間 t における未反応量、n は反応次数である。(11) 式 k は Arrhenius 式の k と同義で、 $k = Ae \cdot \exp. -E/RT$ で表しうる。A は恒数、E は活性エネルギー、R はガス恒数、T は絶対温度。これを (11) 式の k に代入し、両辺の対数をとると次式

$$\log(-dWr/dt) - n \log Wr = \log A - E/2.3 RT \dots\dots\dots(12)$$

がえられる。1/T に対し n=0, または 1 とした場合の (12) 式左辺を Y 軸にとり、プロットとしたときの直線部分の傾斜から E を計算できる (図 14)。結果を表 16 に示す。

2.2 考 察

セルロースの熱的解重合機構についての Chatterjee の提案⁸⁴⁾⁸⁵⁾ から推して、主な重量減少は depropagation, すなわち鎖の一端からモノマー相当のレボグルコサンが系外へ逃れることにより起こると思われる。TG 解析の結果は 0 または 1 次反応としてのプロットが直線となり (図 14)、E は約 60 kcal/mol, DTA では吸→発熱の変曲点付近となる。この擬 1 次反応は 325°C 以上で直線よりずれ、また DTA では発熱過程に変じ、解重合反応はおおむね終了するのが認められた。5°C/分、500°C までの加熱後の Char の収率は約 20% である。リントー、DP とも E の値がやや高めなのは、本試料は、過沃素酸酸化セルロース (セルロースを過沃素酸水溶液中で振とうし調製) の対照試料用に調製したもので、水と 24 時間振とうを行っている。その間にフィブリル表面の水酸基が相互にひき寄せられる、いわゆる Campbell 効果による結合強度の増加が起こったためと考えられる。Chatterjee⁸⁵⁾ らの結果ではボールミル粉碎セルロースにおいて初期反応の E=75 kcal/mol と高く、一種の安定化が行われたと考えられている。

3. 木材の熱膨張⁸⁶⁾⁸⁷⁾

さきに、木材およびその構成成分の DTA を行ったが、比較的低温度 (木材, セルロース, ホロセル

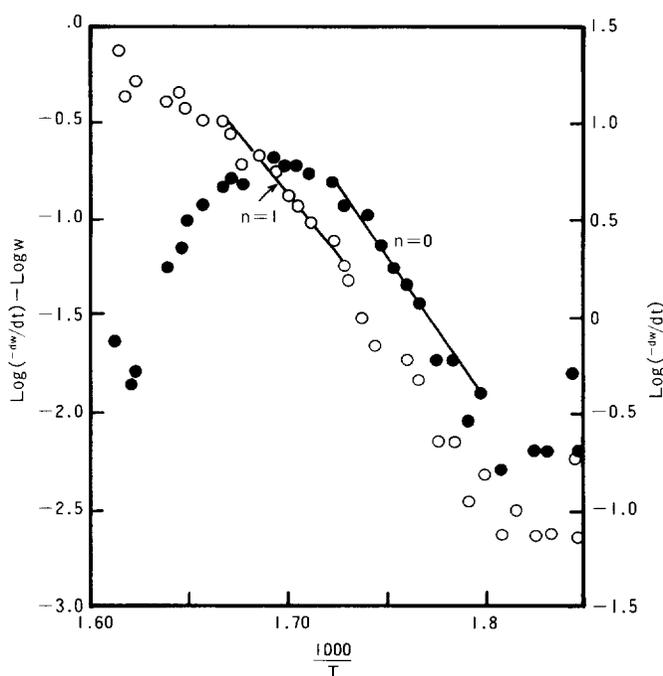


図 14. リンターのアーレニウス・プロット

ロースで 100~140°C, キシラン, リグニンで 80~130°C) に吸熱帯が認められた⁶²⁾。試料を装置内にセット後, 減圧下 50°C で数時間乾燥し, 減圧のまま常温まで放冷してから測定を開始しているので, 水分の影響はほとんど無いと思われる。またリグニンのような無定形物質で吸熱がより明瞭に現れるところから, これらは試料の熱軟化によるものと推論した²⁶⁾。

一般に, 高分子物質を加熱または冷却すると, 転移現象が観察されることが多く, 無定形高分子のガラス転移点 T_g では, この温度を境にして力学的性質・熱的性質・光学的性質などの急変が観察される。木材関連の高分子では, セルロース・リグニン・ヘミセルロースについて T_g が観測されているが⁸⁸⁾⁸⁹⁾, 木材は複合高分子であり, それぞれの要素のかかわり合いや, 結晶・無定形部分の併存により, 単離高分子よりさらに複雑な熱的挙動をとるので, 明瞭な転移点は求めにくい。乾燥や繊維板成型, 熱処理など木材工業では重要な工程で, 木材が 200°C 近傍までの温度処理に遭遇する機会も多く, 中・低温での木材の物性に対する研究者の関心も高まって来ている。沢辺⁹⁰⁾⁹¹⁾ は, 昇温下での木材のクリープ試験を行い, 興味ある結果を得ている。すなわち, 熱処理を行わないヒノキ, マカンバの T_g は約 90°C であるが, 加熱処理, とくに転移域である 80~90°C 処理により T_g は著しく上昇すると言う。

T_g の検出は, クリープのような機械的測定, 振動リード法を用いての粘弾性測定によるほか, DTA, DSC 等の熱的測定によっても行われ, 畠山はリンターの DSC で 85°C に不連続点を見だしている⁹²⁾。また熱膨張や比容の不連続点として検出できるので, 合成高分子の相転移を知る有力な手段として⁹³⁾ 数多くディラトメトリーが用いられている。多くは, 水銀を封液 (confining liquid) として使ったもので, 欠点としては水銀自身の熱膨張があること, 方向別の熱膨張を求めることができないなどが挙げられる。

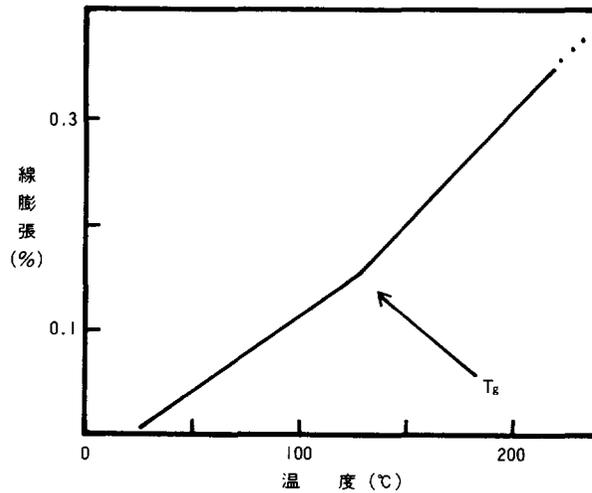


図 15. PTFE の線膨張 (里川ほか⁹⁴⁾)

図 15 にカセットメーターを用いて PTFE の伸びを計り、屈曲点から T_g を求めている一例を示す⁹⁴⁾。また Zakin ら⁹⁵⁾ は、ポリエチレンなどの低温の線膨張率—温度曲線の不連続点から転移温度をもとめ、Goring ら⁸⁹⁾ は転移点で過ヨウ素酸リグニンの容積—温度曲線の 2 次微分 dV^2/dT^2 が最大値をとるとしている。高分子化合物の熱機械的分析 (Thermomechanical analysis) も、最近しばしば行われており、Miller⁹⁶⁾ は Du Pont 941 TMA を使って、各種合成高分子の昇温下の線膨張およびベネトレーション (針入度試験類似の軟化点検出) の測定例を多数報告している。

木材については線膨張率の報告⁹⁷⁾⁹⁸⁾はあるが、熱膨張—温度曲線の不連続温度から、木材の軟化点を知ろうとする試みはなされていない。本報では木材の熱膨張現象を観察し、線膨張曲線の不連続点と前報の DTA の吸熱温度との対応の有無を調べた。

3.1 実験方法

3.1.1 試料

ヒノキ辺材 (年輪幅約 2 mm)、ブナ、マカンバ心材、比重はそれぞれ 0.47, 0.63, 0.66。4×4×20 mm の直方体とし、測定方向である 20 mm 方向が T, R または L となるように木取りした。試料の乾燥は室温、真空デシケーター P_2O_5 上で数日間行った。また気乾比重約 1 の繊維板は水平面のみで、厚さの方向の膨張は測っていない。乾燥方法は木材と同じである。

3.1.2 実験方法

真空理工 (株) 製・アグネ DL 1500 熱膨張計 (差動トランスを利用した縦型熱膨張計、図 16)、昇温速度: 2.5~0.625°C/分、検出感度: 100~1000 μ 。測定雰囲気は、減圧 (1 mmHg) または常圧 (空気中) の 2 とおりである。前者は乾燥 (減圧、室温、 P_2O_5 上)、後者は風乾試料を用いた。実験に先立ち $\phi 5 \times 20$ mm の標準石英の 20 mm 方向の Δl を 1 mmHg、感度 100 μ 、昇温速度 2.5°C/分、室温~500°C で測定した。この条件下では石英の伸びは検出できない。なお、石英の線膨張率 $\beta = 5.5 \times 10^{-7}$ (1000°C まで、[1/°C]) である。

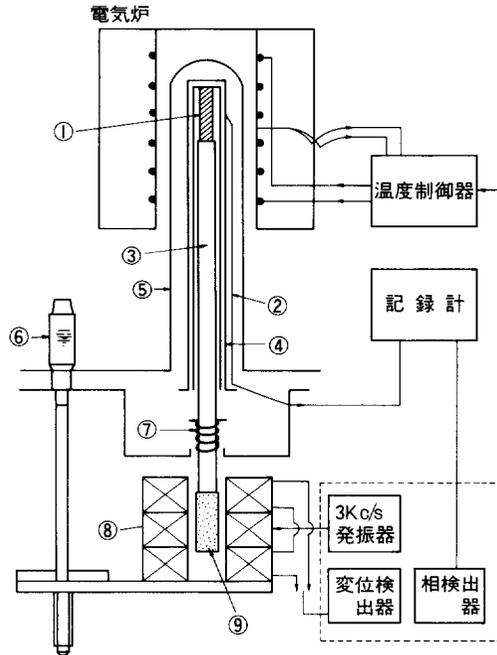


図 16. 熱膨張計のダイアグラム

- 注) 1. 試料 2. 熱電対 3. プローブロッド 4. プローブチューブ 5. 石英保護管
6. マイクロメータ 7. スプリング 8. 差動変圧器 9. コア

3.2 結果および考察

測定例を図 17 に示す。結果は表 17 にまとめた。 $d\Delta l/dt$ は、線膨張—温度曲線の接線から求めた。単位は、 $(\mu, ^\circ\text{C}^{-1})$ である。 T_g は先に述べたように、熱膨張率の不連続点として定義できる⁹⁶⁾ため、ディラトメトリーでは熱膨張—温度曲線の変化点を調べればよい。本実験では (1) 長さ 20 mm と一定で、(2) 熱膨張率自体より変化の傾向を追うことに主眼点を置いている、との二つの理由から、 $d\Delta l/dt$ ($\mu, ^\circ\text{C}^{-1}$) を用いた。

3.2.1 熱膨張異方性と伸びの最大値

乾燥木材を減圧下で測定すると、試料の異方性 ($T > R > L$) は明瞭であるが、風乾試料を空气中で測定した場合は、乾燥のための収縮が大きく、熱膨張、その屈曲点、異方性などが不明瞭になる。 T, R の場合、 $d\Delta l/dt$ の最大値を示す温度は、 180°C 、伸び%—温度曲線はおよそ $200 \sim 220^\circ\text{C}$ から急激に下降し、熱分解による収縮が顕著になる。ブナについては、最高 0.7% の伸びが観測されたが、昇温速度が小さくなると、伸びの値は減少し、また最大値は低温側へずれる。 $d\Delta l/dt$ の最大値から試算した線膨張率は、既報値⁹⁷⁾⁹⁸⁾ とほぼ一致している。

3.2.2 $d\Delta l/dt$ の屈曲点

$d\Delta l/dt$ の屈曲点または不連続温度は、昇温速度に関係なく $80 \sim 110^\circ\text{C}$ に現れた (L 方向を除く)。この温度はクリープまたは動的粘弾性による木材またはセルロースの既報の転移点とほぼ一致している。また、前述した吸熱帯ともほぼ一致しているが、後者はやや高温側に現れている。この原因としては、(1)

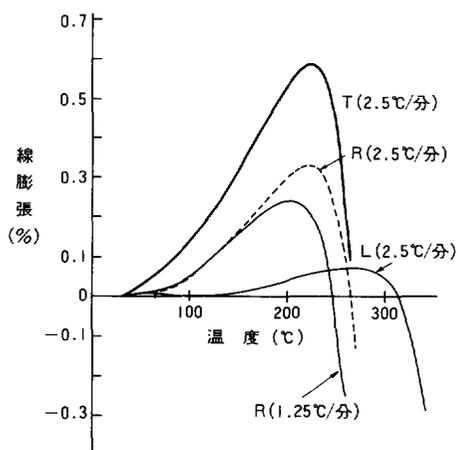


図 17. 乾燥したヒノキ材の熱膨張 (減圧)

表 17. 熱膨張データのまとめ

試料	方向	昇温速度 (°C/分)	線膨張係数 ^{a) c)}		d Δl /dt 曲線上 の不連続点 (°C)	最大膨張温度°C	
			(°C ⁻¹ ×10 ⁶)	温度範囲(°C)		a)	b)
<i>Chamaecyparis</i>	T	2.5	45	160~180	90	225	210
	R	2.5	28	150~200	110	225	210
	L	2.5	7	190~210	200	270	—
	R	1.25	23	140~170	120	200	—
<i>Fagus</i>	T	2.5	60	170~190	110	225	220
	R	2.5	30	130~190	110	230	220
	L	2.5	10	230~250	200	265	265
	T	0.625	45	140~170	80~100	195	—
	R	0.625	25	110~170	80~110	205	—
	L	0.625	15	225~250	210	255	—
<i>Betula</i>	T	2.5	35	160~170	100	205	200
	R	2.5	25	130~160	100	205	190
	L	2.5	10	220~240	190	245	260
	T	0.625	15	120~160	100	185	—
	R	0.625	20	110~160	—	185	—
	L	0.625	5	160~200	—	210	—
繊維板							
温式法	—	2.5	10	120~180	—	220	230
乾式法	—	2.5	10	130~190	—	220	225

注) a) 1mm Hg で乾燥試料を使用

b) 1気圧で気乾試料を使用

c) d Δl /dt の最大値から計算

測定器の違いによる装置常数的な差異, (2) 昇温速度の違い (DTA は 5°C/分) の影響によるものが最も大きく, そのほか (3) 雰囲気 (DTA は空気または N₂ 中) 試料の状態 (DTA は粉末試料) の違い, (4) 試料の熱履歴の違い (DTA は, 50°C, 減圧下で数時間加熱乾燥) などが考えられる。

4. 早生樹およびその他の広葉樹の炭化

約 40 種の早生樹種およびその他の広葉樹を原料として野外のコンクリート・ブロック窯で 3 次にわたって製炭試験を行った。本報では炭化経過の概略および炭化過程の理論的考察について述べる。1970 年代初頭の石油供給不安の顕在化以来, 今後のエネルギー需要の充足は単一巨大システムから複合的な依存へと歩みを換えねばならないとの認識がにわかになら高まったこと, またすでに各国において早生樹種のエネルギー植林のプロジェクトが進行中であることは前述した。わが国でも代替エネルギー利用開発の一端として短伐期施業向け高成長樹種の選別, 施業法, 収穫, 集荷システム, エネルギー化のための実用化技術や経済性の検討が必要であろう。

炭化はガス化・液化と並んで森林バイオマスの熱化学的変換による燃料化の有効な手段の一つである。わが国の製炭は伝統技術の継承により伐採後, 通直な炭材を緩徐炭化して, 良質な木炭を生産しており, ほとんどが小規模な築窯によるバッチ式製炭である。しかし屋外レジャー用などへの需要の変遷や, さらに工業用途の開拓なども望まれるので, 今後は集荷し易い単一原料による省力化, 近代化された製炭法の展開が期待される。炭化によるメリットとしては色々な性質, 例えば含水率, 破砕・加工性, 輸送性, 耐腐朽性の改善, 向上が挙げられる。本報では炭化技術についてはほぼ従来どおりの方法を踏襲したが原料木材として早生樹を使用し, コンクリートブロック窯による野外の製炭試験を実施した⁹⁹⁾¹⁰⁾。また生産された木炭について工業分析値, カサ比重, 発熱量などのデータを得た。これらについては後述する。

4.1 実 験

4.1.1 製炭用試験材

試験材として 38 種類の早生樹およびその他の広葉樹を用いた。直径, 長さ, 重量の平均はそれぞれ 11.6 cm, 97.2 cm, 8.48 kg の通直な皮付き材である。製炭のスケジュールおよび試験材の寸法を表 18 に示す。ただし, (1) 第 1 次製炭分の中ヤマハンノキ木炭が欠測値になっている, (2) 第 2 次製炭分のアカシヤモリシマ (B), およびユーカリ (B) を除外して集計した, の 2 理由により試料数に若干の差がある

表 18. 供試材の寸法と重量

炭化期間	試料樹種の数	項目	n	最大	最小	平均 \bar{x}	標準偏差	変動係数 (%)
第 1 次 (1980年8月4~12日)	7 (<i>Robinia</i> ほか)	直径 (cm)	34	14.1	5.7	9.4	2.088	22.2
		長さ (cm)	34	103.0	86.4	97.6	3.971	4.1
		重量 (kg)	34	10.850	1.761	5.580	2.500	44.8
第 2 次 (1980年12月1~5日)	11 (Hybrid poplarほか)	直径 (cm)	72	18.5	8.8	12.6	2.142	16.9
		長さ (cm)	72	102.8	97.5	99.8	1.101	1.1
		重量 (kg)	72	20.100	4.200	10.260	3.418	33.3
第 3 次 (1981年5月18~22日)	19 (<i>Myrica</i> ほか)	直径 (cm)	87	19.0	8.6	12.7	2.003	15.8
		長さ (cm)	87	100.7	80.1	94.1	5.761	6.1
		重量 (kg)	87	16.450	5.800	9.600	2.402	25.0

が寸法の平均値に大きな差は生じない。試験材の水分はそれぞれ製炭次数別に第 1 次平均：36.5%，第 2 次同：38.0%，第 3 次同：35.5% であった。試験材伐採時の樹高，胸高直径，樹齢はすでに述べた。また試料の調製方法²⁶⁾，比重²⁶⁾，樹皮率⁴¹⁾，材・樹皮別発熱量⁴¹⁾についても前述した。

4.1.2 製炭窯

林業試験場・千代田試験地（茨城県・新治郡・千代田村）設置の角型コンクリートブロック窯（図 18，19）を使用した。寸法は 2015 W×3400 D×1410 Hmm である。

4.1.3 炭化経過

試験材は単木ごとに寸法・重量を計測したのち，垂直に炭窯内へ立て込み，天井内側の曲面が約 40 cm なのでいわゆる上げ木を使いながら大きな空隙部が生じないように密に充填した。第 3 次分の製炭試験材の窯内配置を例示すると図 18 のとおりである。次に煉瓦と粘土で窯前面に焼き口を作り，燃料を投入して点火する。絶えず燃料補給を行って，約 8 時間経過後，次の（1）～（3）の現象が認められたら燃料補給を中止し，焼き口をさらに煉瓦と粘土でふさぎ窯口下部に小さな通風口を作り，いわゆる自発炭化を行わせた。（1）煙突口温度が 83～85℃ に上昇する。（2）窯全体の温度がさらに上昇する。（3）それまで煙突方向へ引き込まれていた焰が窯口の方へ逆行し一種のさか火（back fire）様の現象が観察される。

第 3 次分の温度経過を図 20 のとおりである。順調な場合特別な配慮なしに天井下 10 cm の窯内温度が 400℃ 以上となり，ほぼ一定温度で炭化が進行する。煙突口からの煙が紫色となり，水分が少なくなかつ量も減少するとともに煙突口温度が 200℃ 近く上昇してきた時点で除々に通風口を広げ窯内温度を上昇させ“精練”を行う。煙突口からの煙が一旦 50 cm 程消失し，その上部に少量の青煙が認められたら，まず窯口を密閉する。20 分程煙突から残りの煙を追い出したのち，煙突口を密閉する。続いて窯の各部位を念入りに点検し，粘土等で閉塞部周囲や窯壁の亀裂などを十分にふさいで空気の侵入を防ぐ。1～2 日後窯内温度が下がったら，窯内へ入って木炭を搬出する。なお温度が下がらぬ中に木炭の搬出と原料の仕込みをする方が経済的で，オガライト炭化工場ではしばしばトロッコ使用による原料—木炭の出し入れを行って，炭化サイクルの短縮を計っている。またトロッコ使用により出炭の際の作業者の汚れと高温とによる厳しい労働条件を緩和することができる。

4.1.4 熱分析

野外の製炭と同時に実験室的に早生樹材およびセルロース（針葉樹溶解バルブ）の熱重量—示差熱分析（TG-DTA）を行い，熱分解過程を考察した。

実験条件は次のとおりである。

使用機種：真空理工（株）製・示差熱天秤 TGD 3000，試料量：5～9 mg（木材を粉碎後 100 メッシュ通過の木粉を使用），雰囲気：空気，（自然対流），昇温速度：5℃/分，DTA フルスケール：± 50 μV，TG フルスケール：10 mg，温度フルスケール：1000℃。

4.2 結果と考察

4.2.1 出炭成績

第 2 および第 3 次製炭分の出炭成績は表 19 のとおりである。1 種類当たりの試験材本数は 4～6 である。表 2 の *Robinia pseudoacacia*（ニセアカシア）から *Eucommia ulmoides*（トチュウ）までの 6 樹種（*Alnus hirsuta* var. *sibirica*，ヤマハンノキを除く）が第 1 次製炭分，*Populus* sp.（改良ポプラ）から *Quercus serrata*（コナラ）まで 13 種が第 2 次分，*Myrica rubra*（ヤマモモ）以降の 19 樹種が

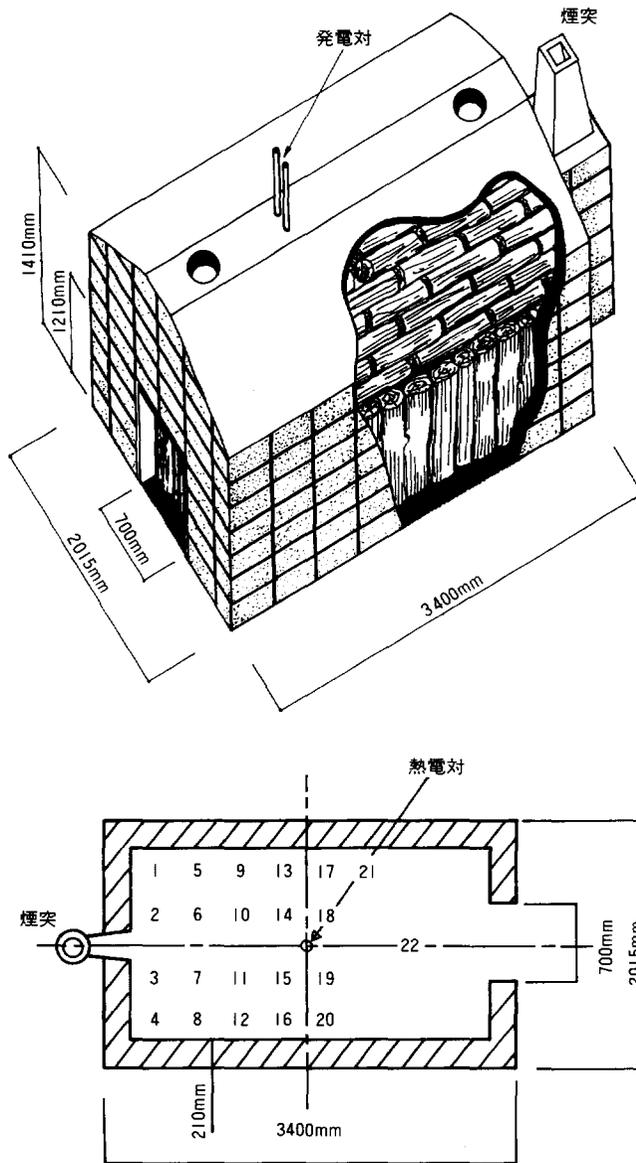


図 18. 炭窯イラストと炭材の窯内配置 (第3次製炭分)

- 注) 1. *Quercus mongolica* var. *grosserrata* 2. *Pinus elliotii* 3. *Alnus japonica*
 4. *Betula platyphylla* var. *japonica* 5. *Ulmus davidania* 6. *Betula ermanii*
 7. *Quercus acutissima* 8. *Quercus myrsinaefolia*
 9. *Betula ermanii* var. *japonica* 10. *Pinus taeda* 11. *Castanea crenata*
 12. *Prunus sargentii* 13. *Toisusu urbaniana*
 14. *Acer palmatum* var. *palmatum* 15. その他の炭材 (*Paulownia* sp.)
 16. *Kalopanax pictus* 17. *Liquidambar formasa*
 18. *Maackia amurensis* 19. *Myrica rubra* 20. *Carpinus cordata*
 21. その他の炭材 (*Phyllostachys* sp.) 22. その他の炭材 (*Quercus* sp.)

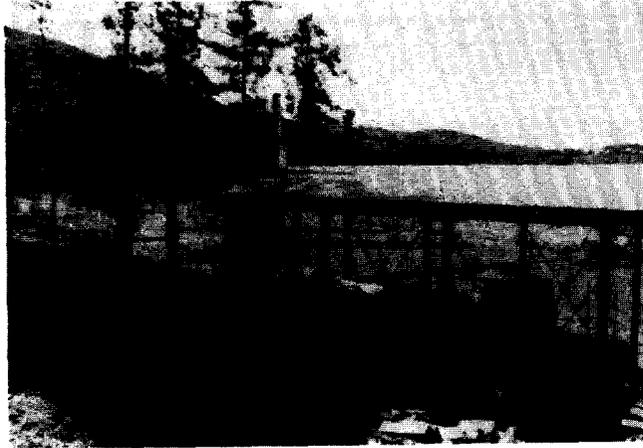


図 19. コンクリート・ブロック窯 (千代田試験他)

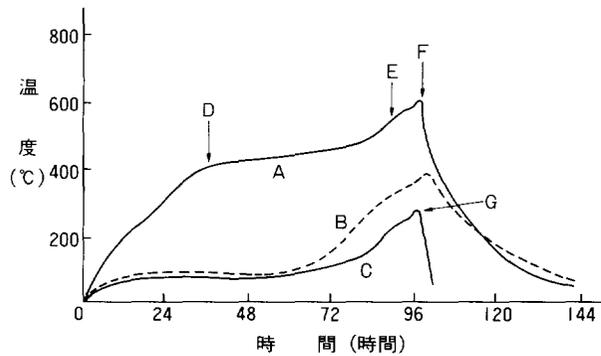


図 20. 炭化温度経過 (第 3 次製炭分)

- 注) A: 天井下 10 cm の温度
 B: 床下 10 cm の温度
 C: 煙突出口
 D: 通風口を細める
 E: 精練
 F: 通風口を閉める
 G: 煙突を閉める

第 3 次製炭分でそれぞれの回数によって収炭率に差を生じている。比較的炭化経過が順調であった第 2 次製炭分が最も木炭収率が低かった。炭化温度経過 (図 20) は第 3 次分のもので、第 2 次分のそれと余り差が無い。第 2 次分および第 3 次製炭分では生産木炭が互いに混じり合うのを防ぐため試験木をむしろで覆って製炭したが、第 3 次分ではとくにむしろを 2 重としたため温度および空気の遮蔽が起こり窯底に近い部分に未炭化部分を生じた。各製炭分回数ごとの絶乾ベースによる窯内の収率分布はほぼ均一で築窯の際の排水や風向に対する配慮が成功していると思われた。

4.2.2 熱分析結果による炭化過程の考察

表 19. 出炭成績

炭	材	仕込み量 (kg)	水分(%)	木炭収率	
				生材ベース(%)	絶乾ベース(%)
第2次 製炭分	試験材	739.0	38.0	20.7	33.4
	その他の材 (マツクイムシ被害 アカマツ)	1062.0	—	16.1	—
	上げ木	508.0	—	—	—
第3次* 製炭分	試験材	845.0	35.9	24.7	38.5
	その他の材	1101.5	—	13.8	—
	上げ木	699.3	—	16.4	—

* 注) 1) : 燃料使用量 276.2 kg

2) : この他 25.6 kg の粉炭がえられた。(第2次製炭分の燃料使用量および粉炭量は未調査)

図 21, 22 はセルロースおよび早生樹材の測定例として針葉樹溶解パルプ (NDP) および *Alnus hirsuta* var. *microphylla* (コバノヤマハンノキ) 材を挙げた。セルロースと木材の熱的パターンの比較から次のことが分かる。木材は複雑な多成分系高分子物質であるが、主要成分である材中のセルロースの熱分解挙動がサーモグラム上で確認できる。

ただし他成分の影響でセルロースの熱分解に起因する吸熱ピークはセルロース単独のときより小さくなる。ピーク温度は 320°C 付近である。この吸熱温度範囲における重量減少速度はアーレニウス・プロットを行うと絶対温度の逆数に対し直線的で、擬 1 次反応として動力学的な解析が可能あることはすでに述べた⁷⁹⁾。活性化エネルギーとして、木材で $E=30\sim 49$ cal/mol が得られている。NDP の場合木材より早い速度で重量減少が起り、吸熱反応の起きる温度範囲でセルロース鎖の 1—4 グルコシッド結合の切断、分子内脱水によるレボグルコサンの生成が確認されている⁸⁵⁾。レボグルコサンおよびその 2 次分解物等、高温下で揮発可能な物質が系内の酸素で燃焼して発熱し、それらによってさらにセルロースの未分解部分の熱分解が誘発されて再び吸熱が観測されることとなる。この燃焼による発熱が木材の場合 335°C に認められた。また 445°C にリグニンの酸化発熱が認められる。このような熱分解過程が炭窯内でも起り、窯の後部に比べ酸素濃度・窯内温度の高い窯の前面天井部から熱分解が始まって次第に後部へ及ぶと考えられる。順調な炭化の進行とは、この吸熱—発熱の 2 過程がオーバーラップしながら円滑に窯前面→窯奥および天井部 → 窯底へと進むことを意味している。実際の製炭においても、丁寧な試験材の温度観測を行った場合は材の乾燥による以外の、材中セルロースの熱分解に起因すると思われる吸熱が観察されている¹⁰²⁾。このオーバーラッピングの繰り返される期間は炭窯の炭化温度がほぼ一定となり外部加熱による炭化支持なしに定常的な炭化が続けられる期間で、図 20 の着火後のフラットな炭化温度を示す定常期間に相当する。

また木材の熱膨張測定結果では⁸⁷⁾、一たん最大に達した熱膨張曲線が 200°C 付近より一転して急激な収縮に変わり、この温度は熱重量曲線における減量開始温度に相当する。熱膨張曲線の上向きの温度範囲では DTA 的には重量変化を伴わず吸熱帯であり⁶²⁾⁸⁷⁾、加熱による木材の軟化が起きていると考えられる。この現象は前述の栗山の報告中で実際の製炭時にも観測されている¹⁰²⁾。

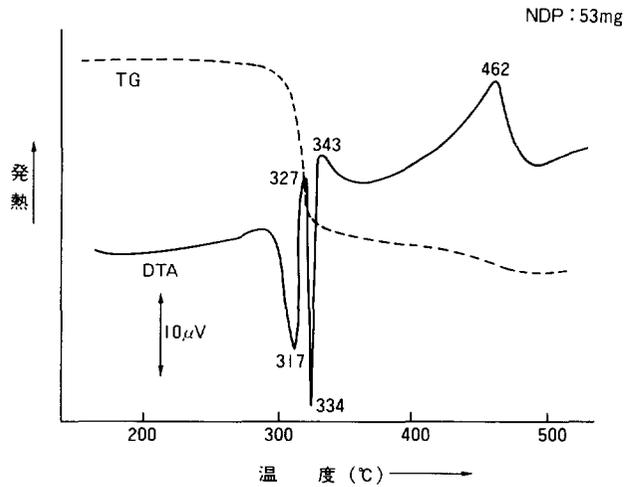


図 21. NDP (針葉樹溶解パルプ) のサーモグラム

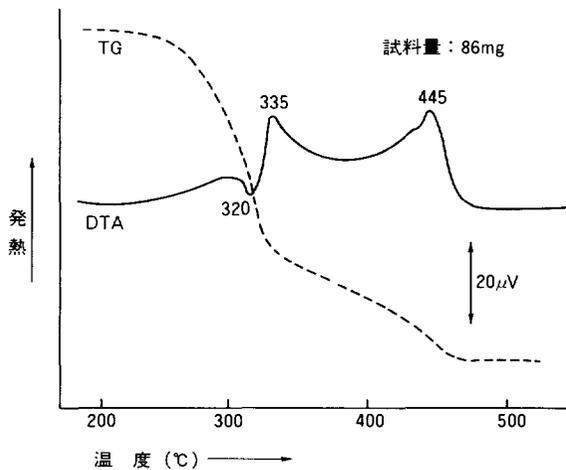


図 22. コバノヤマハンノキのサーモグラム

5. 炭窯木酢液のフェノール成分

炭窯排煙を冷却して得た炭窯木酢液中のフェノール成分について分析を行った。炭窯による製炭法は空気を通しながら炭化するので、木酢液は木材乾留による木酢液とはことなる性質があり、特にその臭気に差異がある。木酢液の臭気は燻煙臭に類似するため、このごろ木酢液を使用する燻製法が液燻という名前で行われている。この際木酢液は広葉樹を原料とするものがよく、木材乾留より炭窯によるものが好まれている。これは炭窯が前記の通り通風しながら炭化するためにその排煙臭は燻煙臭と類似すると考えられる。燻煙臭は木酢液に含まれるフェノール成分に関係することが多いので、林業試験場浅川実験林で採取したザツ黒炭木酢液よりベンゼン可溶分を抽出し、もとの木酢液に対し約 0.4% フェノール油分を得、次ぎに述べる方法でフェノールの分離定性を行った¹⁰³⁾¹⁰⁴⁾。

5.1 実 験

5.1.1 試料の調製

ザツ黒炭木酢液をベンゼンで抽出すると約 0.8% の可溶分が得られる。これを 5% 重曹水, 5% 苛性ソーダ水溶液で順次洗って, 強酸性油, 弱酸性油および中性油を抽出した。各収量は 22.4%, 46.8% および 29.0% であり, 弱酸性油が最も多い。

5.1.2 精密分溜

上記の中, 弱酸性部分を試料として同心円筒型精密分溜装置 (理論段数 70, 円筒長 40 cm) で 30 mmHg で分溜し 108°C~173.0°C までの間に 13 溜分を得た。充填量は 18.7 ml とした。

5.1.3 メトキシル基定量

上記 13 試料のメトキシル基をマイクロツァイゼルにより定量した。

5.1.4 ペーパークロマトグラフィ

13 溜分を順次 Schleede の方法¹⁰⁶⁾ に準じて下記条件で展開した。ほかに試みた諸法^{106)~108)} は分離が不良であった。

溶媒: ベンゼン・シクロヘキサン 1: 11.6+5% メタノール添加。濾紙: 東洋濾紙 No. 50, 2×40 cm。

時間: 1 次元上昇法。発色剤: チアゾ化スルファニル酸+稀アルカリおよび, 赤血塩・塩化第 2 鉄 1% 水溶液の等量混合物¹⁰⁹⁾。また別に標品フェノール類を展開し上記のものと比較し判定の資料とした。

5.1.5 赤外線分光分析

溜分 No. 1, 4, 6, 8, 12 および標品としてグアヤコール, 2-メトキシ-4-メチルフェノール, カテコール, ピロガロール 1,3-ジメチルエーテルを Baird 型赤外線分光分析器で赤外線吸収スペクトルを測定した。

5.1.6 分配クロマトグラフィおよび紫外線分光分析

低沸点フェノール類は無極性溶媒と水との分配係数の差からかなり効果的に分離できることが知られているので^{110)~112)}, 水-シクロヘキサン系の分配クロマトグラフィを行った。内径 1.1 cm のガラス管にワットマンセルロース粉・セライト 535 (Johnsmanvill) 等量混合物を 6g 充填し, パッキングの高さは 24~25 cm とした。溶出液 5 ml ずつ分取し, 紫外線吸収スペクトルを測定した。波長範囲は 240~300 m μ とした。

5.2 結果と考察

5.2.1 精密分溜

分溜曲線は図 23 に示したが分溜効果は余り良くなかった。原因は充填量が少なかったことと, 圧が低すぎたことおよび組成が複雑に似通った成分が混在しているためで, 各溜分についてさらに濾紙およびセルロース・セライトによるクロマトグラフィおよび赤外線, 紫外線分光分析を行った。

5.2.2 各溜分について

各溜分はメトキシル基含有量が大きく, メトキシフェノールが主成分をなすことが知られる。分溜で得られた No. 1~13 の試料を前記条件で濾紙クロマトグラフィを行ったところ, クロマトグラムは No. 1~5, No. 6~9, No. 10~13 のタイプに 3 別され, これらをそれぞれ前記, 中期, 後期溜分と呼ぶことにした。(1) 前期溜分: 溜分 No. 1 を濾紙上に展開し赤血塩・塩化第 2 鉄等量混合液を噴霧し, チアゾ化スルファニル酸で呈色, および赤外・紫外分光分析によってグアヤコールを検出した。また溜分 No. 1 をシク

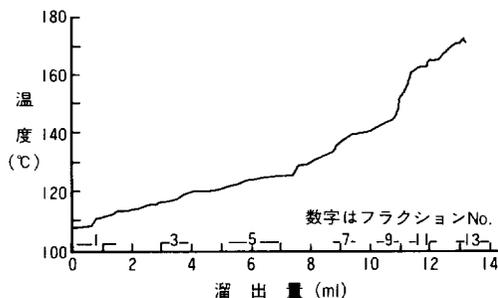


図 23. フェノール油の分溜曲線

ロヘキサン-水系の分配クロマトで溶出分離を行うとグアヤコールの吸収を示す部分について、フェノールの吸収を示す流出液がかなり高濃度に出現する。またフェノールはペーパークロマトグラフィ的にも同定することができた。

(2) 中期溜分：No. 6 の沓紙クロマトグラムにはグアヤコールの外 2-メトキシ-4-メチルフェノール（クレオソール）が標品として合成¹¹³⁾した同物質との一致から同定することができた。また赤外・紫外線分光分析法でフェノールが同定された。なお溜分 No. 7 付近よりフェノール性の刺激臭が減り甘い匂いが強くなってくる。

(3) 後期溜分：溜分 No. 10~13 からは沓紙クロマトグラフィ、紫外線吸収スペクトルによりピロガロール 1,3 ジメチルエテルを検出した。溜分 No. 10 以上は特にあまい匂いが強くなってくる。

6. ま と め

森林バイオマスの熱化学的変換により、気体、液体、固体燃料の製造を行うことができる。これらの変換過程をガス化、液化、炭化と呼んでいる。しかしこれらの過程はそれぞれ独立した別個のものではなく、いずれも先ず熱分解過程を経て、気、液、固体生産物が得られるが、ほとんどの場合これらが同時に生産される。どの態様の生産物を主な目的とするかによって温度、圧力、雰囲気、触媒の有無など反応の条件が選ばれる。したがって熱分解機構の解明が当面の目標となるわけであるが、複雑な天然高分子である木質物について十分な説明を与えることは難しい。実験室的には熱分析がその解明に対する有力な手法と考えられている。そこで木材および木材より単離したセルロース、ヘミセルロース、リグニンの熱分析を行って、熱分解過程を考察した。

また早生樹その他の広葉樹を原料とする野外での製炭試験により実用的知見を得た。また熱分析結果に基づいて炭化過程の理論的考察を行った。炭窯木酢液中には有用成分が多く含まれ、魅力ある炭化副産物が数多く得られる可能性がある。中でもフェノール成分は木酢製品による食品などへの燻煙臭付与の主な原因物質となっていると考えられたので、ザツ黒炭製炭時に捕集した木酢液からフェノール成分を分離し構成フェノールの同定を行った。得られた結論は次のとおりである。

1) ブナ、スギおよびそれらから単離したセルロース、リグニン（MWL、ジオキサン、クラウン各リグニン）およびブナより単離精製したキシランを試料として N_2 、空気両雰囲気下で示差熱分析を行った。270~410°C、 N_2 中でブナ、スギでは 3 ピークが分離された。これらは低温側からヘミセルロース、セルロース、リグニンの熱分解に対応する。空気中ではヘミセルロースに起因するピークがやや低温側に

移行するとともに 250~260°C にリグニンの酸化発熱と見られる発熱がすべての単離リグニンに認められた。セルロースの熱分解温度においては、雰囲気の状態を問わず明瞭でシンプルな吸熱が観察された。また精製キシランも同様な熱的パターンを示した。ただし吸熱ピークの位置は約 60°C セルロースより低い。減圧下 46°C で 3 時間乾燥した木材で 140°C 付近に吸熱帯が認められ、木材の軟化によるものと考えられた。

2) 示差熱天秤を使ってセルロースの熱重量—示差熱同時分析を行い、熱的挙動を考察した。セルロースの主な熱分解反応は鎖の一端から、モノマー相当のレボグルコサンが次々に反応系外に逃れるいわゆる depropagation によると考えられ、反応次数 $n=1$ として重量減少速度のアーレニウスプロットを行うと直線が得られ、その傾斜から活性化エネルギーが計算され、 $E=70$ kcal/mol が得られた。

3) 木材の示差熱分析で、140°C に吸熱帯が認められたが、水分をできる限り除いて示差熱分析をおこなっているのので、これは脱水吸熱でなく木材の熱軟化によると思われる。またこの吸熱はリグニンに強く現れる。そこで差動トランス利用の縦型熱膨張計で木材の熱膨張現象を観察し、前記の吸熱との対応の有無を調べた。本邦産 3 樹種についての接線 (T) および半径 (R) 方向の線膨張は 80~110°C に不連続が存在し、昇温下クリープによる木材の T_g や動的粘弾性の $\tan\delta$ のピーク位置とはほぼ一致したが示差熱分析におけるピーク位置よりやや低い。ヒノキでは減圧下 2.5°C/分 で加熱した場合、T 方向で 0.6% の線膨張が観察されたが、この点を境に急激な収縮に転ずる。このときの試料温度は 200°C である。ブナ、マカンバもほとんど同じ傾向を示し、線膨張率は $T>R>L$ 、線膨張のピーク温度は $L>R>T$ であった。

4) 早生樹その他の広葉樹を原料として、野外のコンクリートブロック窯で 3 次にわたって製炭試験を行い、炭化収率、炭化過程について基礎的知見を得た。すなわち第 2 次製炭分の収率 20.7%、第 3 次分で 24.7% (それぞれ生材ベース) であった。炭窯内部における収率分布は比較的均一で炭窯の構築が性能的に安定していることがわかる。炭化過程については、熱分析結果に基づいて次のように考える。

すなわち、木材の示差熱分析のサーモグラム上に材中のセルロースの熱分解挙動が確認できる。ただし他の成分の影響でセルロースの熱分解吸熱はセルロース単独のときより小さくなる。ピーク温度は 320°C 付近である。この温度付近でセルロースは 1 次反応として扱われる速度で崩壊しレボグルコサンが生成する。レボグルコサンおよびその他の揮発性物質が系内の O_2 により燃焼して発熱し、それによってセルロースの未分解部分の熱分解が起こり再び吸熱が観測される。このような熱分解過程が炭窯内でも起こり、窯後部に比べ O_2 濃度・窯内温度の高い窯の前面天井部から始まって次第に後方または窯底部へ及ぶと考えられる。順調な炭化とはこの吸熱・発熱の 2 過程がオーバーラップしながら円滑に前面 → 窯奥および天井 → 窯底へと進むことを意味している。実際の製炭の場合にも注意深く試験材の温度観測をおこなった場合、材の乾燥による以外の、材中のセルロースに起因すると考えられる吸熱が報告されている。このオーバーラッピングの繰り返されている間は炭窯の炭化温度がほぼ一定になり外部からの燃焼支持なしに炭化が続く期間となる。

5) 炭窯木酢液のベンゼン抽出を行い、さらに 5% 炭酸水素ナトリウム、5% 苛性ソーダ水溶液で抽出、酸性油、弱酸性部分 (フェノール油)、中性油の 3 成分を得た。本実験で得られたフェノール油部分はもとの木酢液に対し 0.4% であった。フェノール油はは臭の原因になる物質に富むと考えられたので、分別精留、ペーパークロマトグラフィ、セルロース・セライト・カラム上の水—シクロヘキサンによる分配クロマトグラフィなどによりフェノール化合物の分離定性を行った。主成分はグアヤコール、2-メトキシ-4-メチルフェノール (クレオソール) でそのほかピロガール 1,3 ジメチルエーテル、フェノール、クレゾー

ルが検出された。なお分溜の中期溜分以降は刺激臭が減って甘い匂いが強くなってくる。

IV. 木炭の理化学的性質

早生樹およびその他の広葉樹の炭化によって約 40 種類の木炭がえられた。これらの工業分析、発熱量測定を行って生産された木炭の品質を評価した。また木炭の輸送時の粉化性や 2 次加工時の破碎に対する基礎データをえるため木炭の破碎性を研究した。

化石系の炭素と違って、木質系の炭素の大きな特徴は一般に灰分値が低く、反応性が高いことである。CO₂ に対する反応性は金属の還元性評価のために用いられる。木炭灰分には接触作用があり、脱灰によって反応性の低下が見られるが、脱灰後もガス化コークスよりはるかに高い反応性を示すことが認められた。反応性の高い理由は多孔性で直径 20 Å 前後の細孔が発達していること、灰分に接触作用があることなどによる。木炭の表面積が大きいことはその吸着性、反応性に関係があり、重要であるが市販木炭についての実測値がほとんどなく測定の必要性が感じられた。表面積は液体 N₂ 温度で N₂ の吸着量から BET 法により計算した。また活性炭の有機溶媒に対する吸着熱を簡単かつ再現性よく検出する方法を見出し、活性炭のメチレンブルー脱色力および有機溶媒の吸着力を評価する方法として使うことができるとの提案を行った。

1. 工業分析値および発熱量

表 20 は早生樹およびその他の広葉樹の木炭約 40 種の工業分析値である。木炭の工業分析値は精練度、硬度とならんで大切な木炭の評価項目であり、この分析値によって、例えば余り灰分の多いものは土などが混入している恐れがある。また揮発分値、固定炭素量からおおよその炭化度の推定ができる。

木炭は固形燃料であるから、発熱量は一般の関心が最も強く集まる評価項目である。この値もやはり炭化温度とともに、一時上昇する²⁷⁾。したがって揮発分量、固定炭素量と発熱量とをプロットすると直線関係が認められる(図 24)。揮発分を X₁、固定炭素を X₂ とし、発熱量を Y として X-Y の回帰式、相関係数を求めたところ、危険率 1% で相関は有意であり、揮発分、固定炭素から発熱量の推定を行うことが可能である。

1.1 実 験

前述した早生樹その他の広葉樹の 3 次にわたる炭化で 38 種類の木炭が得られた。1 種類につき試験材本数は 4~6 本である。各試験材の中、No. 2 を付した試料の繊維方向の中央部 10 cm を切り取って粉碎し、工業分析などの試料とした。工業分析法は木材工業ハンドブック¹⁾に記載されたとおりである。

発熱量測定は JIS M 8814 によった。

1.2 結果と考察

表 20 に 38 種類の木炭の硬度、精練度、工業分析値、発熱量、カサ比重を示す。表 21 はそれらのまとめである。出炭直後の木炭水分は 2~3% であるが、室温 20°C、RH 65% の恒温恒湿室に放置して平衡水分とした木炭は水分 5~7% となる。またカサ比重は木炭の燃焼性などとの関連で重要な性質であるが炭化前の木材比重とはほぼ直線関係にあり²⁸⁾、このことは低比重の材からは軽質炭が得られることを示している。図 24 は揮発分または固定炭素と発熱量との関係をプロットしたものである。樹皮の場合は前記のように揮発分または固定炭素と発熱量との相関関係が有意でなかったが、木炭においては揮発分と発熱量との間に、 $Y = -27.88 X + 8378.3$, $r = -0.7526$ (d.f. = 36) が、また固定炭素と発熱量との間に、 $Y =$

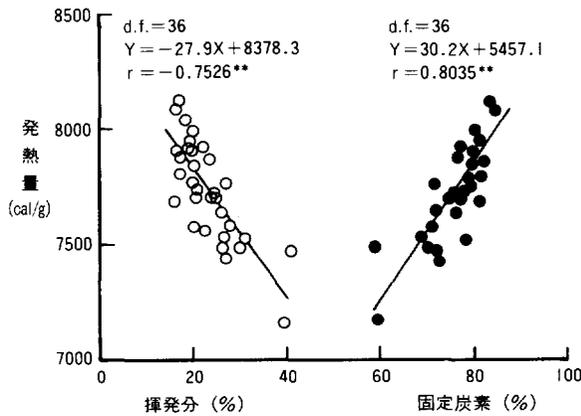


図 24. 揮発分または固定炭素と発熱量との関係

30.18 X + 545.1, $r = 0.8305$ (d.f. = 36) が得られ、いずれも危険率 1% で相関が有意であり、揮発分または固定炭素より発熱量の推定が可能であることが判った。

2. 破碎性¹¹⁴⁾¹¹⁵⁾

市販木炭の輸送途次における俵内の折損状況、もしくは粉炭生成量の多少は原木樹種、炭種および炭化温度経過などによって影響される木炭自身の性質が大きな要因であると予想される。しかし、木炭の破碎性に関する研究、調査は従来行われていず、また木炭の耐圧縮性、耐摩擦または耐衝撃性に関する試験方法も規定されていない。上述の場合のみでなく、各種工業の現業操作中に木炭の破碎工程を含むことがしばしばで、木炭の機械的強度、特に破碎性または粉砕性の大小がもとめられ得れば好都合である。従来は、おそらく原料木炭の炭種、硬度または容積重等から経験的に粉・破碎条件の選択を行っていたと思われる。

本報では数種の 2~3 級市販木炭 (農林規格) を用い、予備実験としてジョークラッシャーで破碎し、被碎物の粒度分布から平均粒径を算出し、平均粒径の大きいほど、同機による破碎性が小さいとして試料間の破碎性を比較したところ、各木炭俵中に生成した粉炭量の多少と傾向がよく一致し、ジョークラッシャーを用いてこの種の試験を行うことにより俵中の破碎ならびに粉化度を再現できた。さらにいかにすればジョークラッシャーで破碎されやすい木炭ほど一般的に耐圧縮、耐衝撃性とぼしく、もろく粉化しやすい傾向にあることを認めた。また、黒炭の精練度と平均粒径との相関分析により、両者は直線関係にあり、炭化度の低いものほど、破碎を受けにくいことが明らかになった。本試験で試料の破碎にジョークラッシャーを用いた理由は次のとおりである。

1. 試料はすべて硬度別、精練度別に調整したため、1 回の供試量は 100~200 g 程度しか用意できなかった。故に給炭量が少なくても、むらなく細破碎または粗粉碎 (後述) が可能な機種であること。
2. 破碎木炭の重量損失ができるかぎり少ないこと。
3. 破碎産物の粒度分布が Rosin-Rummler の分布則に従うような破碎方式を選ぶこと。これは Heywood 式を用いて平均粒径を算出するための必要条件である。

そこで給炭から排出までの機械の構造が単純で、機械の細隙等への粉体の付着が少なく、破碎部分の回転数が小さくて過粉碎のおそれがなく、破碎室内にスクリーンの装填がなくても装入木炭の各粒子ができ

表20. 試料木炭の性状

伐採地と木炭樹種	硬度	精練度	工業分析値 (%)				発熱量 (cal/g, 絶乾 ベース)	20°C, 65% における 平衡水分	カサ 比重	
			水分	灰分	揮発分	固定 炭素				
第1次 製炭分	(2)浅川 <i>Robina pseudoacacia</i>	6	7.5~9	6.13	0.82	28.86	64.19	7530	5.91	0.37
	<i>Alnus hisuta</i> var. <i>microphylla</i>	<1	7.5~9	6.76	1.33	36.63	55.28	7172	6.30	0.20
	* <i>Cornus controversa</i>	<1	7.5~9	6.75	0.92	27.44	64.89	7489	6.23	0.23
	<i>Larix leptolepis</i>	1~2	8~9	6.55	1.18	25.87	66.40	7584	5.53	0.26
	(3)赤沼 * <i>Styrax japonica</i>	1~3	7~9	7.46	1.55	24.34	66.65	7438	6.65	0.29
* <i>Eucommia ulmoides</i>	<1	7~9	6.67	0.98	37.82	54.43	7477	6.00	0.40	
第2次 製炭分	(4)六原 <i>Populus</i> sp.	<1	6.5~9	2.78	3.69	19.74	73.79	7707	5.63	0.17
	<i>Pterocarya rhoifolia</i>	<1	6.5~9	2.11	1.58	22.35	73.96	7878	5.11	0.15
	<i>Betula platyphylla</i> var. <i>japonica</i>	<1	6.5~9	2.94	1.00	23.11	72.96	7713	6.04	0.23
	<i>Alnus hirsuta</i> var. <i>microphylla</i>	<1	7~9	2.39	1.45	26.48	69.68	7769	5.69	0.22
	<i>Liriodendron tulipifera</i>	<1~1	6.5~9	3.49	1.70	18.69	76.12	7776	5.86	0.17
	<i>Ailanthus altissima</i>	<1	6.5~9	3.45	2.30	19.63	74.62	7730	5.85	0.32
	(5)好摩 <i>Robinia pseudoacacia</i>	1	6.5~9	2.69	0.89	19.07	77.35	8005	5.81	0.29
	(6)岡山 <i>Acacia molissima</i> (A)	1	7.5~9	1.91	0.93	15.96	81.20	8132	5.44	0.31
	<i>Acacia molissima</i> (B)	4	5.5~9	1.82	0.90	18.16	79.12	8113	5.18	0.38
	<i>Eucalyptus viminalis</i> (A)	1	6.5~9	2.39	1.34	21.58	74.69	7926	5.75	0.35
	<i>Eucalyptus viminalis</i> (B)	3	7~9	2.60	1.06	18.25	78.09	7964	5.68	0.34
	(1)千代田 * <i>Quercus acutissima</i>	10	6.5~9	2.67	1.49	16.47	79.37	7860	5.67	0.52
	* <i>Q. serrata</i>	6	6.5~9	2.26	1.32	18.23	78.19	7938	5.50	0.43
第3次 製炭分	(8)浜松 * <i>Myrica rubra</i>	<1	8~8.5	4.71	1.27	18.88	75.14	7782	6.24	0.25
	* <i>Quercus myrsinaefolia</i>	6	7.5	4.08	3.22	14.98	77.72	7691	5.85	0.40
	* <i>Q. acutissima</i>	6	9	2.74	0.93	20.60	75.73	7754	6.32	0.45
	* <i>Castanea crenata</i>	<1	9	3.80	1.61	19.19	75.40	7767	6.60	0.35
	* <i>Acer palmatum</i> var. <i>palmatum</i>	1	8.5	4.52	2.07	20.91	72.50	7555	6.02	0.27
	(9)厚賀 * <i>Toisusu urbaniana</i>	<1	9	4.41	2.24	24.65	68.70	7645	6.21	0.15
	* <i>Carpinus cordata</i>	1	8.5	3.73	2.57	18.39	75.31	7684	6.23	0.26
	<i>Betula platyphylla</i> var. <i>japonica</i>	<1	8~8.5	3.02	0.73	17.46	78.79	8054	5.90	0.20
	<i>B. ermanii</i> var. <i>japonica</i>	3	∞	4.22	0.58	22.82	72.38	7718	6.50	0.26
	<i>B. ermanii</i>	5	8.5	3.46	0.64	44.83	81.07	8096		0.29
<i>Alnus japonica</i>	<1	7.5	4.02	0.75	18.13	77.10	7922	6.11	0.19	

表 20. (つづき)

伐採地と木炭樹種	硬度	精練度	工業分析値 (%)				発熱量 (cal/g 絶 乾 ベース)	20°C, 65% における 平衡水分	カサ 比重
			水分	灰分	揮発分	固定 炭素			
第3次 製炭分 * <i>Quercus mongolica</i> var. <i>grosseserrata</i>	6	9~9.5	4.13	2.68	18.50	74.69	7528	6.31	0.31
* <i>Ulmus davidiana</i>	5	9	3.99	2.24	16.14	77.63	7804	7.75	0.28
<i>Prunus sargentii</i>	<1	9	5.91	0.74	22.43	70.92	7716		0.18
* <i>Maackia amurensis</i>	<1	9.5	3.41	1.06	18.78	76.75	7912	6.47	0.32
* <i>Kalopanax pictus</i>	<1	9.5~∞	3.01	1.70	25.34	69.95	7489	6.59	0.21
(7)高知 <i>Liquidambar formosa</i>	<1	8.5	4.05	1.93	18.29	75.73	7926	5.77	0.30
(3)赤沼 <i>Pinus elliottii</i>	<1	∞	4.62	0.45	19.18	75.75	7850	6.07	0.25
<i>P. taeda</i>	<1	9	4.31	1.18	20.52	73.99	7754	6.34	0.26

表 21. 表 20 のまとめ (n=38)

項 目	最 大	最 小	平 均	標 準 偏 差	変 動 係 数 (%)
灰 分 (%)	3.69	0.45	1.45	0.742	51.27
揮発分 (%)	37.82	14.83	21.28	5.130	24.11
固定炭素 (%)	81.20	54.43	73.32	6.088	8.30
発熱量 (cal/g)	8132	7172	7759	209.5	2.7

るだけ均一な回数および力で破碎をうけ、かつ破碎能力があまり大き過ぎない等の条件をかなりみたまものとして中型ジョークラッシャーを採用した。

破碎方法を異にすれば産物の破碎比も当然異なるが、木炭の性質、たとえば精練度と破碎性との関係も違った結果が与えられる。

筆者はジョークラッシャーのほか同じ試料でボールミル粉碎を行って、両者の関係がジョークラッシャーの場合と同じでなく、むしろ反対に近いことを観察した。また、ハンマークラッシャー、エッジランナーおよびシングルランナーアトリションミル (Single runner attrition mill) 型の衝撃式粉碎機を用いて各機種別の破碎比を求めるなど、木炭の破碎性を考察し、ジョークラッシャーの場合との比較を行った。

なお、固体原料を砕いて小塊→粉体とすることを広義の粉碎といい、粉碎過程を破碎と狭義の粉碎とに分けることが多い。両者の間には明確な区別はないが、大約 25 mm 程度が一応境界となっている。おのおの粗碎・中碎・細破砕および粗粉碎・細粉碎・微粉碎の3段階があり、やはり明確な粒径上の定義があるわけではないが、本実験で求めた粒度範囲は 4 mm のふるいを通過し 0.75 mm のふるい上に止どまるものであって、通念上細破砕と粗粉碎の間であるが、言葉の用いかたを便宜上「破碎」および「破碎性」

等のごとくに統一した。

2.1 実験条件および結果

2.1.1 ジョークラッシャーによる木炭の破砕性試験

1) 試料の選定および産地などについて昭和33年度検査実績表(林野庁林産課)により、官民炭合計の検査実績の上位のものからざつを除き、白炭については2炭種、黒炭については5炭種選び、計7炭種とした。また、ナラ黒炭を除き、いずれも1級木炭よりむしろ2~3級木炭の方が検査実績がやや上位にあるので、上述の白炭および黒炭の中クリおよびマツ炭を除く5炭種は2~3級木炭を用い、これらいわゆる市販通し物として実験対象にあてることとした。購入に当たっては、東京都内A商店に炭種および級の範囲(2~3級品)のみ指定し、使用目的を告げずに発注し、在庫のものから任意に納入させた。

試料木炭の銘柄・正味量、俵装をとしたときの粉炭生成状況を表22に示す。

2) 炭俵中の木炭の大きさ

供試全炭種につき、俵装をとしたときの木炭の大きさ(木口面における最大長さ—昭和33年改正日本農林規格参照—および繊維方向の長さ)を測り、重量百分率で表した俵中の木炭の寸法分布を求めた。カシ白炭では2級品のため、木口径(または長辺、以下同じ)2~4cm、繊維方向の長さ(以下長さとのみ記す)5~10cmの小ブロックが最も多く、白炭ナラにおいても、同じ寸法区分ならびに木口径4~6cm、長さ10~15cmのものが最大重量分布を占めており、いずれも特に小径白炭で長さ5~10cmの部位に折損がおこりやすいことが観察された。

クヌギ黒炭は木口径4~8cm、長さ25~30cmすなわち全長炭が最も多く、他の炭種に比べ破損が少なかった。ついで長さ15~20cmのものが多く、繊維方向においては1/2または1/3の箇所折損がおこりやすいことが認められた。カシ黒炭は木口径2~14cmと広範囲に分布し、そのうち8cm以上のものが最も多かった。長さは15~20cmおよび25~30cmのものが多く、1/2折損のものおよび全長のものが大半を占めている。ナラ黒炭は、木口径4~8cmで全長炭が多く、家庭燃料向け、または切り炭製

表22. 試料の産地その他

試料番号	種類	産地	正味量 (kg)	10g以下の小片および 粉炭率(正味量に対する %)
I	カシ白炭, 2級	和歌山県東牟婁郡	14.7	4.8
II	ナラ白炭, 2級	秋田県由利郡	14.9	14.1
III	クヌギ黒炭, 2級	福島県伊達郡	14.8	9.5
IV	カシ黒炭, 3級	宮崎県児湯郡	16.0	7.5
V	ナラ黒炭, 2級	岩手県九戸郡	15.9	10.6
VI	クリ黒炭	岩手県	13.2	27.0*
VII	マツ黒炭	岩手県	11.2	3.6

注) *40g以下の小片重量%

造用として最も取り扱い便利な大きさを有するといえる。クリ黒炭では木口径 4~8 cm, 長さ 15 cm 以下のものが多く、俵内でのこわれが最もいちじるしく、40 g 以下の小片が正味量の 27% を占めていた。マツ黒炭では木口径の分布範囲は 2~6 cm で、小径木炭を主とし、全長のものが最も多く、次に 1/2 または 1/3 付近で折損を起こしている。白炭・黒炭を通じて小径のものほど繊維方向に短く折れやすいことが認められた。

3) 工業分析値その他

硬度精練度別に試料を作ると約 120 種類となるが、そのうち俵内の出現比率高い硬度、精練度区分のもの 33 種を選んで破碎試験用にあてた。これらの工業分析値、容積重・真比重測定値および気孔率を表 23 に示した。

4) 破碎条件およびクラッシャーの仕様

試料木炭を 2~5 メッシュに手で荒く割り、製炭過程で生じた 1 次的亀裂をできるかぎり除き、ジョークラッシャーに 1 回通過して破碎した。

投入試料 最大 mm	投入口寸法 mm	破碎粒度 mm	破碎能力 kg/H	プレート振幅 mm	回転数 R/M	電動機 3相, 2HP
70	166×140	約 5	約 250	6.8~8.0	280~300	1420 R/M

供試重量はマツおよびクリ黒炭で 120 g, 他は 150 g である。

破碎木炭は各試料別に 5, 10, 20, 60, 100, 200 メッシュふるいでロータップ型自動ふるい器を用い 20 分ふるい分け、粒度分布および平均粒径を次ぎにより求めた。すなわち、破碎産物の粒度とそのふるい上積算重量との関係は次式により表しうる場合が多い^{116)~122)}。

$$R = 100 e^{-(\frac{d}{d'})^n} \dots\dots\dots(13)$$

ここで R はふるい上積算重量百分率, d は粒度 mm, d', n はそれぞれ物質の粒度分布により定まる常数である。d' は一種の代表粒径で粒度特性値とよばれる。n は粒度分布指数とよばれ、粒度がそろっているか広い範囲にわたっているかの程度を示す。

(13) 式は Rosin-Rummler の分布函数とよばれ、1933 年, P, Rosin および E. Rummler が石炭について実験的に求めて提唱し、以来多くの破碎物または粉体についてこの粒度分布函数があてはまることが知られている。

(13) 式を $\frac{100}{R} = e^{(\frac{d}{d'})^n}$ と変形して 2 度対数をとれば

$$\log (\log 100/R) = n(\log d - \log d') \dots\dots\dots(14)$$

となるから、X 軸に log d, Y 軸に log (log 100/R) を目盛ったグラフ (Rosin-Rummler-Bennet 線図という) 上にプロットすれば直線となる。

(13) 式で d = d' とおけば

$$R = 100 e^{-1} = 36.8$$

よって図上で 36.8% に相当する d のよみが常数 d' の値である。n は直線の勾配である。

赤尾・佐藤・大塚は H. Heywood の式を用いて本邦産石炭の圧縮破碎産物の平均粒径を計算した¹¹⁸⁾。

表23. 試料の性状

試料 番号	実験 番号	試料の種類			容積重 (g/cm ³)	真比重	気孔率 (%)	工業分析値(%)				
		炭種	精煉度	硬度				灰分	水分	揮発分	固定炭素	
I	1	カシ白炭	—	7	0.76	1.76	56.7	3.52	6.33	6.90	83.25	
	2		—	10	0.81	1.81	55.5	2.27	9.63	6.31	81.79	
	3		—	17	0.82	1.82	54.8	3.32	5.95	6.71	84.02	
	4		—	20	1.01	1.77	43.1	2.39	9.80	6.17	81.64	
	平均				0.85	1.79	52.5	2.88	7.93	6.52	82.68	
II	5	ナラ白炭	—	6	0.59	1.84	68.1	1.04	10.22	5.53	83.21	
	6		—	10	0.67	1.86	64.2	1.25	10.46	5.25	83.04	
	7		—	12	0.75	1.78	58.2	2.21	9.75	6.06	81.98	
	8		—	18	0.75	1.84	59.2	1.71	10.40	5.93	81.96	
	平均				0.69	1.83	62.4	1.55	10.21	5.69	82.55	
III	9	クヌギ黒炭	2	10	0.74	1.73	57.6	1.56	8.22	10.29	79.93	
	10		4	10	0.77	1.56	50.6	1.18	5.96	11.34	81.52	
	11		6	10	0.74	1.47	49.5	1.24	5.20	11.70	81.86	
	12		8	10	0.76	1.44	47.4	1.10	5.16	12.26	81.48	
	平均				0.75	1.55	51.3	1.27	6.14	11.40	81.20	
IV	13	カシ黒炭	7	9	0.75	1.43	47.6	2.37	4.70	12.12	80.81	
	14		9	6	—	—	—	1.53	2.77	15.59	80.11	
	15		9	8	0.78	1.47	46.8	2.01	2.37	14.18	81.44	
	16		9	9	0.77	1.44	46.5	1.53	4.26	15.08	79.13	
	17		>9	6	0.74	1.42	48.1	1.33	4.73	16.56	77.38	
	18		>9	7	0.79	1.44	45.3	2.88	4.35	17.45	75.32	
	19		>9	8	0.83	1.46	43.2	2.59	4.22	17.08	76.11	
	平均				0.78	1.44	46.3	2.03	3.91	15.44	78.61	
	V		20	ナラ黒炭	2	6	0.66	1.60	58.9	2.18	9.06	7.21
21		4	6		0.67	1.57	57.4	1.34	7.18	7.55	83.73	
22		6	6		0.72	1.45	50.3	1.53	6.13	13.31	79.03	
23		8	6		0.62	1.40	55.9	1.63	5.38	15.23	77.76	
平均				0.67	1.51	55.6	1.67	6.94	10.88	80.52		
VI	24	クリ黒炭	1	<1	0.31	1.74	82.0	0.99	9.17	7.56	82.28	
	25		1	5	—	—	—	1.00	6.52	6.78	85.70	
	26		2	<1	0.39	1.63	76.0	1.03	8.64	7.82	82.51	
	27		2	5	0.43	1.68	74.6	0.67	8.86	6.86	83.61	
	28		3	<1	0.39	1.61	75.7	0.77	8.23	8.50	82.50	
	29		3	3	—	—	—	0.80	4.24	8.65	86.30	
	30		6	<1	0.44	1.49	70.7	—	—	—	—	
	平均				0.39	1.63	75.8	0.88	7.61	7.70	83.82	
VII	31	マツ黒炭	6	<1	0.40	—	—	1.11	6.12	11.19	81.58	
	32		8	<1	0.31	—	—	1.00	4.40	15.94	78.66	
	33		9	<1	0.36	—	—	0.49	5.06	38.36	56.09	
	平均				0.36	—	—	0.87	5.19	21.83	72.11	

すなわち破碎産物が Rosin-Rummler 分布に従うとき、次式によって平均粒径が示される。

$$dm = d' \Gamma \left(\frac{1}{n} + 1 \right) \dots\dots\dots(15)$$

(15) 式は平均粒径が (13) 式の微分曲線の図形の重心として与えられるとの考えにもとづいて導かれている。ジョークラッシャーによる破碎試験で破碎木炭の粒度分布は R-R-B 線図上ではほぼ直線となる 1 例を図 25 に示す。ただし、マツ炭 (Run No. 21—33) では屈曲点を有するため粒度特性値の計算ができなかった。

2.1.2 ボールミルによる試験

各試料を手で荒割りした後ふるい分けして 2—5 メッシュとし、その 200 g を磁性ボールミル (径 249 mm, 高さ 240 mm, 45 r/m, 電動機 1/4 HP) 中で 1 時間粉碎し、前項と同条件でふるい分けを行った。ふるい分け産物の粒度分布は R-R 則に従わず、median 径を求めて破碎性を表示した¹⁵⁾。

2.1.3 その他の破碎試験

用いた機種はエッジランナー、ハンマークラッシャー、衝撃式粉碎機である。

供試木炭は浅川実験林で炭化したザツ黒炭 (軟質広葉樹を主とし、ほかにカシおよび少量のマツを含む) を用いた。硬度は 6 以下で、1 のものが最も多く、精煉度は 2~9 以上である。前項と同条件でふるい分けし、粒度別にふるい上積算重量百分率を求めて Rosin-Rummler-Bennet 線図上にプロットした。エッジランナーおよびハンマークラッシャーによるものはほぼ直線となるが、衝撃式によるものの中、粉碎機の回転を落とした場合の 2 例は直線性が不良であった。

2.2 考 察

2.2.1 ジョークラッシャーによる破碎結果

1) ジョークラッシャーによる破碎産物の平均粒径 (表 24) と炭俵内の粉炭量との相関関係を調べたところ、危険率 5% で相関関係は有意であった。

2) 木炭分析値と破碎性との関係について

木炭分析値の中、硬度・精煉度・真比重・気孔率のおおのど、木炭の破碎性との間に直線性の検定を行ったところ次の結果が得られた。

- 1) 木炭硬度が高いほど破碎を受けにくい。
- 2) 黒炭において精煉度が大きいほど、すなわち炭化が進んでいないものほど破碎を受けにくい。
- 3) 容積重が大きいほど破碎を受けにくい。
- 4) 真比重の大小から破碎性を推定することは困難である。
- 5) 気孔に富むほど破碎され易い。

以上の結果より木炭の破碎性に対して、その炭化経過が重要な意味を持つことは明らかである。

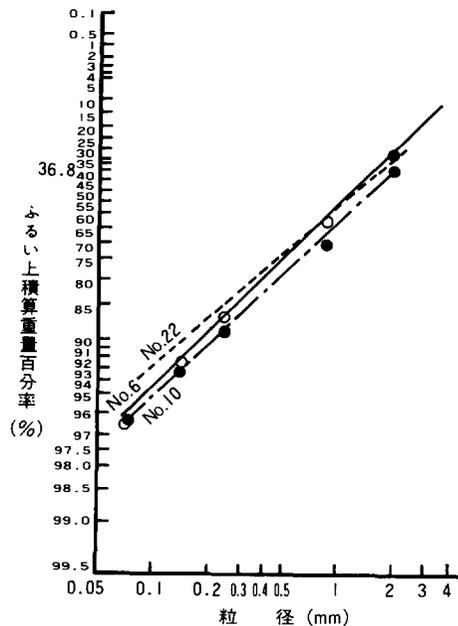


図 25. カシ属木炭の破碎産物の R-R-B 線図の 1 例 (実験 No. 6, 10, 22)

2.2.2 ボールミルによる試験結果

硬度あるいは精煉度と粒径との相関表を作り、両者間に直線性の検定を行ったが有意でなく、それぞれの相関関係は否定された。精煉度との相関係数は危険率5%の値よりわずかに低く、しかも相関係数はジョークラッシャーの場合と反対でマイナスで与えられる。すなわち、ジョークラッシャーと異なり炭化の進んでいるものほど粉化しがたい傾向があるといえる。

2.2.3 各種破碎機の性能の比較

破碎機の性能の表示には、粉碎比、粉碎能、破碎効率などを求めることが多いが、ここでは80% 破碎比 R_{80}^{122} を次式により求めた。

$$R_{80} = F_{80}/P_{80} \dots\dots\dots(16)$$

ここで F_{80} は与えた物質の80% 粒度、 P_{80} は破碎産物の80% 粒度である。80% 粒度とはその80% が通過してふるい下となる粒度を指す。破碎比 reduction ratio によって細分化の程度を表すことができる。機種別の80% 破碎比を表25に示す。

2.3 結果のまとめ

以上を総括すると次のような結果となる。

(1) 木炭はかなり方向性が強い。特にカシ属黒炭では柁目面をへき開面として規則的な細隙を作り、破碎を受けると長方形の小薄片になる。このような異方性にも拘わらず、ジョークラッシャーで破碎した供試炭の大部分の粒度分布は Rosin-Rummler の分布関数により表され、Rosin-Rummler-Bennet 線図上で直線が得られ、図上より粒度分布指数および粒度特性値を実測し、Heywood 式を用いて平均粒径 mm を計算することができる。

(2) このようにして算出した平均粒径の大小で木炭の破碎性の大小を示すこととし、炭種間の比較ではカシ白炭、カシ黒炭、クヌギ黒炭、ナラ黒炭、クリ黒炭、ナラ白炭の順でカシ白炭が最も破碎されがたいことが示された。また、炭種間の破碎性平均値と、炭俵内における粉炭生成率との直線関係の検定をおこなって5%の危険率で有意であることを知った。すなわち、ジョークラッシャーによって破碎性を求めれば、流通の末端における商品の壊れ方を予想することが可能であると考えられる。

(3) 木炭の各種の示性値のうち、その破碎性を予知しうるものは何かを考察した。その結果、木炭硬度、精煉度、容積重および気孔率からは破碎性を予測しうる可能性が大きいのに反し、真比重からは予測できないことがわかった。そこでよく炭化されて、気孔率が高いと破碎されやすい傾向にあるため、特に粉化が好ましくないときや、いわゆる軟質炭を与える樹種で、容積重小さく、かつ炭化の進行にともなって容積重が増さず、一方真比重のみは炭化に従って増加するような場合は、いちぢるしく高い気孔率が与えられる結果となるので、十分に炭化経過を検討しなければならない。一方、十分炭化した木炭では破碎がより容易になることが気乾木炭について確かめられた。

(4) ジョークラッシャー以外の機種についても破碎産物の粒度分布が R-R-B 線図に直線となる場合が多い。また、60~100メッシュに必ず区分重量分布率にもう一つのピークが出現し、この粒度付近を境にして一種の選択破碎が行われているようである。

(5) 80% 破碎比はエッジランナーを最大として、衝撃式粉碎機、ハンマークラッシャー、ジョークラッシャーの順に減少している。故に粉・破碎の場合、目的粒度に応じて破碎機選択の要がある。衝撃式粉碎機は、破碎比、粒度分布の範囲等がいろいろに調整でき、いわゆる多用途ミルとしての便利さを特徴と

表 24. ジョークラッシャーによる破碎木炭の平均粒径

実験番号	試料の種類			粒度特性値 d'	粒度分布指数 n	平均粒径 (mm)
		精煉度	硬度			
1	カン白炭	—	7	2.5	0.72	3.09
2		—	10	2.6	0.69	3.34
3		—	17	3.0	0.78	3.46
4		—	20	2.8	0.84	3.07
平均				2.7	0.76	3.24
5	ナラ白炭	—	6	1.4	0.84	1.53
6		—	10	1.7	1.00	1.70
7		—	12	1.8	0.85	1.96
8		—	18	1.8	0.87	1.93
平均				1.7	0.89	1.78
9	クヌギ黒炭	2	10	2.2	0.97	2.23
10		4	10	2.3	0.96	2.35
11		6	10	2.2	0.87	2.36
12		8	10	2.3	0.94	2.36
平均				2.3	0.93	2.33
13	カン黒炭	7	9	2.0	0.77	2.33
14		9	6	2.4	0.80	2.72
15		9	8	2.1	0.81	2.35
16		9	9	2.1	0.86	2.27
17		9<	6	2.3	0.80	2.60
18		9<	7	2.5	0.80	2.83
19		9<	8	2.3	0.82	2.62
平均				2.2	0.81	2.53
20	ナラ黒炭	2	6	1.7	0.82	1.89
21		4	6	1.8	0.85	1.96
22		6	6	1.8	0.85	1.96
23		8	6	1.8	0.82	2.00
平均				1.8	0.84	1.95
24	クリ黒炭	1	< 1	1.1	0.65	1.50
25		1	5	1.4	0.73	1.71
26		2	< 1	1.3	0.64	1.80
27		2	5	1.3	0.67	1.72
28		3	< 1	1.6	0.62	2.31
29		3	3	1.4	0.71	1.75
30		6	< 1	1.6	0.67	2.11
平均				1.4	0.67	1.84

表 25. 破碎機別の 80%の破碎比

機 種	試 料	80%破碎比	
ジョークラッシャー	カン白炭 I	3.1	
	ナラ白炭 II	3.5	
	クヌギ黒炭 III	3.0	
	カン黒炭 IV	3.1	
	ナラ黒炭 V	3.5	
	クリ黒炭 VI	4.2	
	マツ黒炭 VII	3.8	
エッジランナー	ザツ黒炭 (浅川実験林)	実験 No.	
		1	26.0
		2	33.2
		3	35.0
		4	57.6
ハンマークラッシャー	同 上	5	5.4
衝撃式粉碎機	同 上	6	47.5
		7	12.7
		8	30.3
		9	18.0
		10	9.5
		11	9.7

する。一方ジョークラッシャーは歯の間隙の調節はわずかしかできないので、破碎比や粒度分布を変化させることはできないが、破碎産物の粒度範囲が狭く (R-R-B 線図によれば粒度分布指数 (前ページ (13) 式の指数 n) の炭種平均 0.67~0.93 で、他の、たとえばエッジランナーにおける 0.53 より大きい)、微粉化される部分が僅少であり、目的粒度がおもに 1~2 mm であり、大きい処理能力を要求しないときは好ましい機種ということができよう。

3. 表面積

木炭は原料木材の性質および炭化条件によってその性質が異なる。したがって、木炭を分析する際には原料木材の樹種、性状ならびに製炭法も明らかにする必要がある。わが国の木炭は特異の製炭法によるため諸外国の木炭と比較して性質に特異性がある。また、市販木炭は多様な樹種と、異なる炭化操作により

製炭されているためその品質のバラツキは大きい。従来、木炭の表面積については、他の炭素類との比較のために測定した場合が多く、しかも試料の性状を明らかにしていない。わが国市販木炭は黒炭と白炭に大別され、それぞれの製炭法および木炭の性質が異なる。さらに黒炭については樹種、炭化条件によってその性質に大差がある。木炭は黒鉛、石炭、石油コークス類、カーボンブラックなどと比べて吸着性が特に大きい、その原因の一つは表面積が大きいためである。木炭が活性炭原料あるいは各種触媒担体に利用されるのも表面積が大きいためであり、最近この方面に使用される木炭量が多くなってきたので市販木炭の表面積の測定を行い、また樹種と炭化条件との関係を明らかにすることにした¹²³⁾。

3.1 実 験

3.1.1 試 料

市販木炭より、破碎性試験に使用したナラ黒炭、クヌギ黒炭、クリ黒炭、ナラ白炭、カン白炭の 5 試料を選んで分析試料 (表 26) とした。なお、試料樹種の選択について次の点を考慮した。

- (1) ナラは最も普遍的な製炭樹種である。
- (2) クヌギ炭は代表的な良品質炭であること。
- (3) クリは立ち消えし易い木炭である。
- (4) カンは白炭の代表的樹種である。

3.1.2 測定方法

絶乾試料約 0.3 g を吸着管内に秤取し 400°C、15 時間、 10^{-3} mmHg まで加熱して脱ガスの後、液体窒素温度での N_2 等温吸着量を、相対圧 0 付近から 0.3 までの間に求め、BET 式¹²⁴⁾¹²⁵⁾ を用いて表面積

を算出した。装置を図 26 に示す。なお、吸着 1 分子の占有面積は 17.0 \AA^2 を用いた。

3.2 結果と考察

実験結果は表 26 に示したがこの実験条件の相対圧範囲 P/P_s : 0.1~0.3 では等温吸着線は白炭, 黒炭ともに Langmuir 型を示し, 単分子膜完結後の吸着量増加はわずかであった。また, 吸着平衡に達するまでの時間は 24~48 時間あるいはそれ以上で, ほかの多孔質類に比べて著しく長い。また, $P/P_s - P/V (P_s - P) \times 10^3$ 曲線, すなわち, BET プロットでの直線を示す相対圧範囲が小でカーボンブラックに対して行った小寺ら¹²⁶⁾ の分類 II 型に相当する曲線となる。表面積は表 26 のとおり, 白炭 200~250 m^2/g , 黒炭 350~400 m^2/g で, 白炭は黒炭より小さい。クリおよびナラ黒炭については樹種の差異は認められなかった。

一般に炭素表面には各種の官能基および錯化合物が存在している。これらは炭化条件, 特に炭化温度によりその量を異にするが, この実験では木炭が形成されてから室温まで冷却する間に吸着された水, O_2 , CO_2 その他のガスを除くため, 400°C に予熱しこれらをできる限り除去した。川名¹²⁷⁾ は木炭, 石炭, コークスの表面積測定に際し試料を 10^{-4} mmHg の減圧下, 1100°C に 12 時間程度加熱している。カーボンブラック表面の錯化合物は 900°C 処理によってもそのまま残留するといわれている。試料木炭の精練度は 8 以下のために製炭時の炭化温度は 400°C の温度より高いと推定されるので, この熱処理により出炭時の木炭の状態はそこなわれないと考える。なおナラ黒炭とクリ黒炭との間に比表面積の差異は見いだせなかったが, クリは代表的な立ち消え炭であり, ナラは燃焼の持続性がよく, 立ち消えのない使い易い炭としてよく知られている。したがってそれらの間の反応性の差異は表面積からは説明されないことが明らかとなった。

4. 反応性¹²⁸⁾¹²⁹⁾

木炭の反応性を明らかにする目的で CO_2 に対する反応率および, 燃焼初期の活性化エネルギーを求めた。

950°C , CO_2 流速 10 l/hr において求めた CO_2 に対する木炭の反応率はきわめて高く, 脱灰によって反応率は若干低下するが, ガス化コークスに比し高く, その 5~7 倍に達した。

表 26. 試料木炭の性状および表面積

No.	木炭試料	精練度	硬度	かさ比重	真比重	気孔率 %	灰分 %	水分 %	揮発分 %	固定炭素 %	表面積 (m^2/g)	
1	黒炭	ナラ	2	6	0.66	1.60	58.9	2.18	9.06	7.21	81.55	395
2			8	6	0.62	1.40	55.9	1.63	5.38	15.23	77.76	393
3		クヌギ	2	10	0.74	1.73	57.6	1.56	8.22	10.29	79.93	392
4			8	10	0.76	1.44	47.4	1.10	5.16	12.26	81.48	375
5		クリ	2	1	0.39	1.63	76.0	1.03	8.64	7.82	82.51	429
6			2	5	0.43	1.68	74.6	0.67	8.86	6.86	83.61	392
7	白炭	ナラ	0	10	0.67	1.86	64.2	1.25	10.46	5.25	83.04	213
8			0	18	0.75	1.84	59.2	1.71	10.40	5.93	81.96	206
9		カシ	0	10	0.81	1.81	55.5	2.27	9.63	6.31	81.79	277
10			0	20	1.01	1.77	43.1	2.39	9.80	6.17	81.64	264

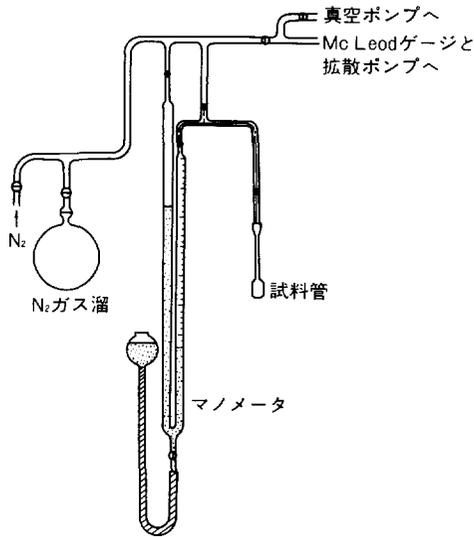


図 26. 表面積測定用ガス吸着装置

炭素は還元性に富み、酸素、炭酸ガス、水蒸気中の酸素と結合し、表面酸化物を作りまたは CO 、 CO^2 となって分解する。Glubransen および Andrew¹³⁰⁾ によれば、純炭素における 500°C 、酸素圧 76 mm 下の燃焼の反応速度恒数は $k = 2.55 \times 10^{-8} \text{g/cm}^2/\text{sec}$ であり、一方 600°C 、炭酸ガス圧 76 mm 下の炭酸ガスとの反応は、 $k = 1.295 \times 10^{-9} \text{g/cm}^2/\text{sec}$ で後者の方が小さい。また 850°C 以上では表面酸化物を作らず、直接 $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2 \text{CO}$ で示されることなどが証明されている。木炭は少量の水素、酸素および無機物質を含有し、他の炭素類と比較すると表面積が大きく、原料樹種別による物理性、灰分組成および炭化過程の差異が木炭の反応性に対する支配的な要素をなすと見られる。

4.1 実験

4.1.1 試料

木炭およびコークスを 10~20 メッシュに破碎し炭酸ガスとの反応性（以下反応性と記す）測定に供した。

その中の一部をさらに 60~100 メッシュとし、工業分析および燃焼試験を行った。表 27 に供試木炭およびコークスの性状を記す。

4.1.2 実験装置

高木・香坂¹³¹⁾ の反応性測定に用いた装置に準じて自作した（図 27）。装置はガス送風装置、反応塔部および出口ガス導管の 3 部よりなる。

ガス送風装置：やや高所にある圧力調整瓶より一定量の水道水をガス溜へ流入させることにより、等量のガスが追い出され、洗浄、乾燥後流量計（炭酸ガス流量計は恒温で測定）を経て CO_2 ガスが反応塔部へおくられる。

反応塔部：加熱はエレマ環状炉、反応管は $22 \times 750 \text{ mm}$ の石英管を用いた。反応管下方より 325 mm まで耐火煉瓦粒をつめ、その上に陶製板を載せて試料の落下を防いだ。温度は 0.6 mm アルメルクロメル熱電対を試料層中に挿入して測定した。

出口ガス導管：試料層を通過したガスは冷却管を経て放出され、必要あるごとにオルザート分析器の連結管へ導き分析を行った。

4.1.3 測定方法

常に 10~20 メッシュの試料 10 g を使った。最初 5 l/hr の流速で N_2 を送りつつ温度を上げ、2 時間で 950°C とし、なお 30 分間 N_2 流入を続けた後、炭酸ガスに切り替える。流量は 10 l/hr である。10 分後よりガス分析を行い、これを 9 回繰り返した。反応率の表示はコークスの反応性表示にならって $\text{CO}/$

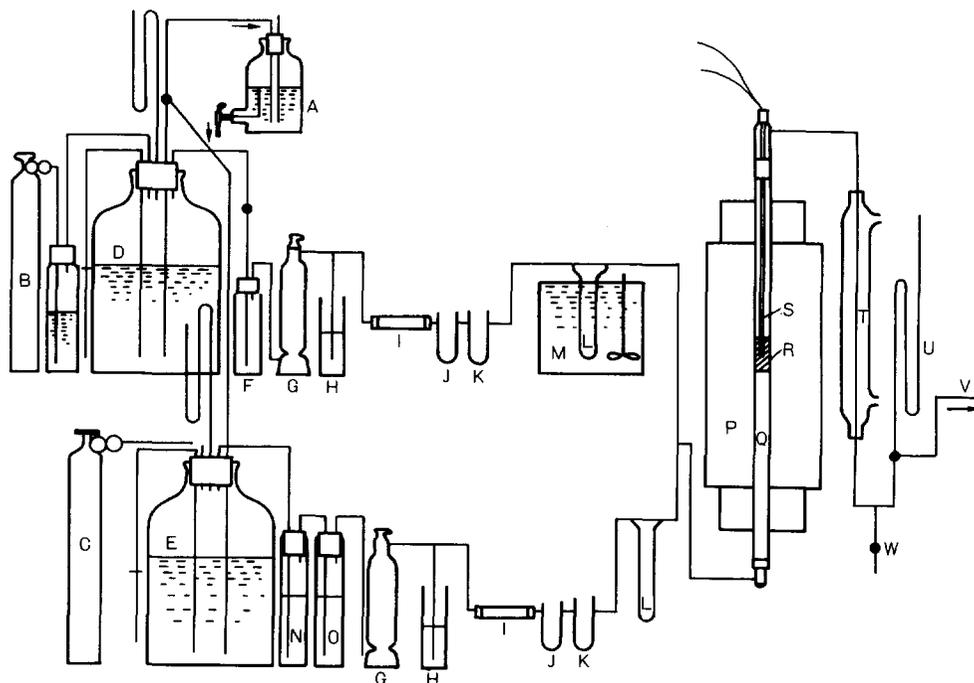


図 27. 反応性測定装置

注) A: 圧力調整瓶, B: CO₂ ボンベ, C: N₂ ボンベ, D: CO₂ 溜, E: N₂ 溜
 F: 安全瓶, G: 塩化カルシウム塔, H: 調圧瓶, I: O₂ 除去,
 J: 塩化カルシウム管, K: P₂O₅ 管, L: 流量計, M: 恒温水槽,
 N: O₂ 洗浄瓶, O: ガス洗浄瓶, P: 電気炉, Q: 反応管, R: 試料, S: 熱電対,
 T: 冷却管, U: 圧力計, V: ガス放流管, W: ガス分析装置へ

表 27. 試料木炭およびコークスの分析値

No.	炭種	白黒の炭炭別	精煉度	硬度	容積重 (g/cm ³)	工業分析値(%)			
						水分	揮発分	灰分	固定炭素
1	カシ	白	0	7	0.78	6.60	5.29	1.80	86.31
2	ナラ	白	0	8	0.64	9.02	5.60	1.32	84.06
3	カシ	黒	6.0	6	0.81	4.35	21.45	2.41	71.79
4	ナラ	黒	1.0	6	0.68	6.19	12.46	2.24	79.11
5	クヌギ	黒	2.6	9	0.75	6.91	11.59	2.72	78.78
6	ブナ	黒	4.3	4	0.58	6.40	16.78	3.69	73.13
7	ザツ	黒	∞	1	0.24	3.34	36.86	1.64	58.16
8	—	ガスコークス	—	—	—	0.23	1.54	11.35	86.88
9	—	同	—	—	—	0.15	1.48	8.70	89.67

(CO + 2CO₂)% とした。

4.1.4 燃焼性測定

60~100 メッシュの試料 0.2 g をハマダ式石英スプリングバランス (感度 0.2 mg) を用い、4°C/分の昇温速度で、常温より灰化に至る重量減少を求めた。炉は 1.4 kw ニクロム炉で、炉温最高を 900°C とし、この温度でなお燃焼の終わらぬコークス 2 種については同温度以後は恒温での重量減少を観測した。

4.2 結果と考察

反応性測定結果を表 28 に示す。木炭灰分の接触作用を検するため 10~20 メッシュの試料を繰り返し熱水洗浄したのち、その反応性を測定した結果を表 29 に示す。

また石英スプリングバランスを使って昇温下の試料の重量減少を測定したが、反応時間-試料重量をプロットして得た重量減少曲線の図上より水分、灰分、着火点、燃焼持続時間が求められる。なお着火点については水分値を示す点を X 軸に平行に延長し、急激な重量減少の開始点と接線との交点を着火点とする方法が従来しばしば行われているが¹³²⁾、曲線のどの部分を探るかにより接線の傾斜に差を生じ、着火

表 28. 木炭およびコークスの反応性

No.	試料	反 応 性 $\frac{\text{CO}}{\text{CO}+2\text{CO}_2}$ %								
		10	20	30	40	50	60	70	80	90
1	カシ, 白炭	53.3	59.9	55.9	52.4	51.2	50.8	42.4	41.0	46.0
2	ナラ, 同	43.2	42.3	45.9	54.3	39.1	40.7	46.4	37.0	39.2
3	カシ, 黒炭	67.4	75.0	67.6	65.7	57.4	67.2	56.4	60.1	47.9
4	ナラ, 同	67.2	65.5	59.1	57.5	54.9	53.5	47.0	45.6	51.3
5	クヌギ, 同	64.9	65.3	60.0	—	56.5	50.0	51.3	47.3	38.9
6	ブナ, 同	60.8	66.2	58.5	62.3	52.5	50.1	46.6	44.8	41.3
7	ザツ, 同	78.3	77.7	73.8	71.3	62.2	60.8	58.5	52.2	46.0
8	ガスコークス	7.7	7.5	7.2	6.7	4.9	6.4	5.6	5.5	4.9
9	同	5.6	5.8	6.5	6.0	6.0	6.0	5.9	5.2	5.3

表 29. 脱 灰 の 影 響

No.	時間 (分)	反 応 性 $\frac{\text{CO}}{\text{CO}+2\text{CO}_2}$ %								反応性低下率* (%)	灰分 (%)	灰分低下率 (%)	
		10	20	30	40	50	60	70	80				90
1		46.4	47.6	47.3	45.2	46.9	43.8	43.3	41.2	37.1	84.6	1.53	85.0
2		49.7	49.0	49.7	48.0	49.9	48.3	41.3	38.3	38.4	108.3	1.06	80.3
3		53.6	50.8	45.0	44.1	44.0	42.6	41.0	32.5	35.9	66.6	1.93	80.1
4		50.7	50.8	48.0	47.3	39.0	41.1	45.3	37.6	39.9	81.2	2.05	91.5
5		37.1	42.6	33.5	30.4	29.0	31.6	27.7	28.8	26.1	55.8	2.58	94.9
6		64.5	62.7	62.2	58.0	60.5	53.0	47.5	42.5	40.1	106.3	3.50	92.1
7		40.8	37.5	36.5	36.3	32.5	36.0	31.0	26.8	34.5	49.5	0.92	56.1

注) *: 無処理試料 30 分反応時の比率

点が 20°C 以上ひらいてくる。そこで次の方法、すなわち減量が 0.5 mg/分以上となり以後引き続き加速的に減量がおこる温度を以て着火点とした。なお Glubransen および Andrew の酸素圧 1.5~98 mmHg における純炭素の酸化反応の動的解析にならって、試料木炭の燃焼初期反応の活性化エネルギーを求めた。

本田¹³²⁾は石炭の燃焼初期の活性化エネルギーとして 11.9~19.6 kcal/mol を、川名は分光分析用炭素について 31.2 kcal/mol を、再加熱コークスについて 13.5~50.9 kcal/mol を算出している。木炭ではこの方法で求めた活性化エネルギーの値は上記より低く 4.2~15.7 kcal/mol が得られた。ガスコークスでは 15.7~44.0 kcal/mol が求められた。以上の結果をまとめると次のようになる。

1) コークスに比し木炭は著しく高反応性であり、脱灰処理によって反応率低下が見られるが、なお供試コークスの 5 倍以上の値を示す。コークスは反応時間内に反応率の減衰を余り示さないが、木炭では 20~30 分後にピークとなり 90 分後にはピーク時より 32~14% 減となった。

2) このような高反応性は炭素表面および内部構造を支配因子とすると考えられるが、同時に灰分の接触作用も見逃すことはできない。

3) 工業分析などの結果との関連の中、比較的発熱量および燃焼性との関連のあるものを図示すると揮発分が多く、固定炭素の少ない木炭ほど易反応性であるとの結果がえられた (図 28)。ただし測定前に N₂ 気流中 950°C に予熱し、水分、揮発分は除去されているにもかかわらず予熱前の工業分析値と関連性を示す理由は、それらが木炭の示性値としての意味を持つ証拠である。石英スプリングバランスで求めた燃焼性においては精煉度、揮発分が多く、水分、固定炭素が少ない程活性化エネルギーが小さい傾向にあり、木炭水分が表面構造および内部構造の一部に関して示性的であるとの事実を支持している。

4) 燃焼性測定により得られた活性化エネルギーと着火点を図上にプロットすると直線がえられ、着火点が高い程活性化エネルギーが大きい結果がえられた。

5) 反応性と燃焼性との関係を 30 分後の反応率と燃焼初期の活性化エネルギーとの関係において求めれば (図 29)、どちらも同じ因子において発現するのが推定できる。したがって工業分析値などから木炭の反応性が予知できることは意味深いことと言える。

5. 活性炭の吸着熱試験—新しい評価法の試み¹³³⁾

活性炭の吸着熱の試験法としては、粒状炭についてはベンゼン、クロールピクリン等の有機性ガス吸着試験、粉末炭についてはメチレンブルー脱色力、カラメル吸着力試験法が JIS により規定され汎用されている。有機性ガス吸着試験は、試料 10 g に一定濃度・一定流速の有機性ガスを恒温槽内で通過させて平衡到達時の試料重量増加 (%) により吸着力の表示を行う。メチレンブルー脱色力試験は 0.2 g の試料に規定濃度のメチレンブルー溶液を加え 30 分間機械的に振とうし標準色素液と比較し、過不足あればさらにこの操作を繰り返して標準色素液と同一吸光度を与える色素液添加量 (炭 1 g 当たり) を求め 10 ml 刻みに表示するものである。これらの方法は前者では測定装置の組み立て、ガス流量の調整等、後者では試薬調製、測定ごとのガラス容器の洗浄 (色素が落ちにくく検体多数の場合洗浄の煩雑さを無視できない) など操作面での負担があり労力・時間の軽減が望まれている。特にメチレンブルー試験では脱色力未知の試料についてはしばしば吸着操作を繰り返し行う必要を生じる。JIS K 1470-1967 解説に「試験管で約 5 分間振とうしその上澄み液の色度から大略の値が推定できる」とあるが、著者の経験では活性炭より吸着特性の相違があるため初期吸着速度の遅いものについてはこの方法では推定しがたい場合があり、こ

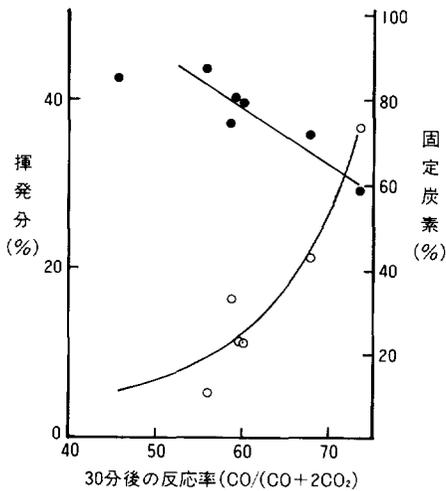


図 28. 揮発分または固定炭素と反応性との関係
 注) ○: 揮発分
 ●: 固定炭素

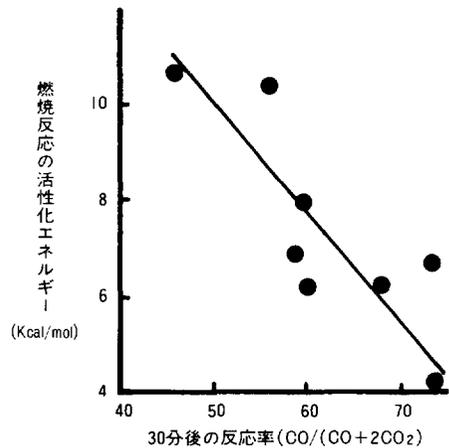


図 29. CO₂ 反応性と初期燃焼反応の活性化エネルギーとの関係

の予備テスト法はやや信頼性に欠けると思われる。もし簡単でより確実な予備試験法が開発され、測定値の予知ができれば測定の省力化に役立つことになる。活性炭の有機溶媒に対する吸着熱 QA と吸着量 a との間には

$$QA = k_a \cdot \exp.n \quad \dots\dots\dots(17)$$

の関係が知られている。k, n は定数で、n の値は 0.8~1.0 であるので、近似的にはきわめて簡単は関係式、QA = k_a に置き換えられる。上記吸着熱な、溶媒ガス 1 mol が 500 g の活性炭に吸着された場合 12~15 kcal と大きく¹³⁴⁾、特に初期吸着熱が大きい場合が多いため、簡単な専用カロリメーターの試作により初期吸着熱の検出を容易に行うことができる。問題は得られる値が再現性があるかどうか、また当然ながら活性炭の吸着力を定量的に捕らえており、解析にたえるかどうかである。そこでこの 2 点にしばって検討し活性炭-ベンゼン吸着熱の検出、ピーク値の測定によりベンゼン吸着力の推定が、n-ブタノールの吸着熱によってメチレンブルー-脱色力が推定可能であることを確かめ、簡易な評価方法の提案をおこなった。

5.1 実験

5.1.1 試料

市販活性炭ならびに林業試験場賦活の針葉樹活性炭 27 種を使用した。

5.1.2 有機溶媒

ベンゼン, 酢酸, 酢酸エチル, メタノール, n-ブタノールを使用した。

5.1.3 吸着熱検出方法

理学電機 (株) 製自動記録式示差熱分析装置の示差熱検出機構を利用し、試料セル内に活性炭を秤り込む。開放下でしばらくそのまま放置して記録計に安定したベースラインが描かれるのを確認してから一定

量の有機溶媒を手早く注加する。程なく鋭い発熱ピークが記録される。そのときのピーク高もしくは mv 計の最大の振れを実測する。

5.2 結果と考察

活性炭に酢酸, または n-ブタノールを加えたときの波形を図 30 にしめす。これらの溶媒中, 中性で, やや沸点が高く蒸発熱の影響が少なく, 炭素との親和性が高い (そのため炭素の比重測定に用いられる) ものとして, n-ブタノールを選び検量線をもとめた。試料量 10~50 mg でピーク高またはピーク面積との間に直線関係が見られた。

次に試料セル中に活性炭を 25 mg 秤り取り, 試料系にセットし数分間放置し, 安定なベースラインを得た後, マイクロシリンジで 0.1 ml の n-ブタノールを試料に注加すると, 記録紙上に発熱ピークが得られる。(図 30) が, DTA 感度を上げればピーク幅は減り, 面積に対するピーク幅の影響が減少するので, ピーク幅を無視し, ピーク高または mv 計の最大の振れを実測し単位重量当たり換算する。n-ブタノールについて得られた測定値はバートレットの方法により均一性の検定を行ったところ, 自由度 26, カイ 2 乗の値 27.8 で, 測定値の分散は均一で再現性あり解析可能との結果がえられた。次にこれらの試料につき JIS K 1470, 粉末活性炭試験法によるメチレンブルー脱色力試験を行い, n-ブタノール吸着による mv 計の振れ X とメチレンブルー脱色力 Y との間の相関を求め $r=0.931$, 回帰式 $Y=0.724+0.204 X$ を得た。Y の値は普通の活性炭で 80~200 なので, ほぼ原点を通る直線式 $Y=0.2 X$ と考えてよい。またベンゼン注加による発熱ピーク高とベンゼン吸着量 (ベンゼンを入れたデシケータ中に活性炭を吸着平衡に達するまで放置) との相関を示したのが図 31 である。活性炭の湿潤熱を測ってその溶剤に対する吸着力の評価をしようとする試みはすでに報告されているが, いずれも断熱型のカロリメーターを使用している¹³⁶⁾。本法の特徴としては断熱系にこだわらず, 石英保護管で覆う程度で十分であり, 示差温度によって外周の温度を消去するだけで再現性ある観測値がえられることに着目した点であり, また信号は mv 計による直示または簡単な計算回路の組み込みでメチレンブルー脱色力の表示が可能である。中西によれば¹³⁵⁾ 熱測定による中和滴定装置の試作に当たって断熱型にせず, むしろ外周との熱交換が自

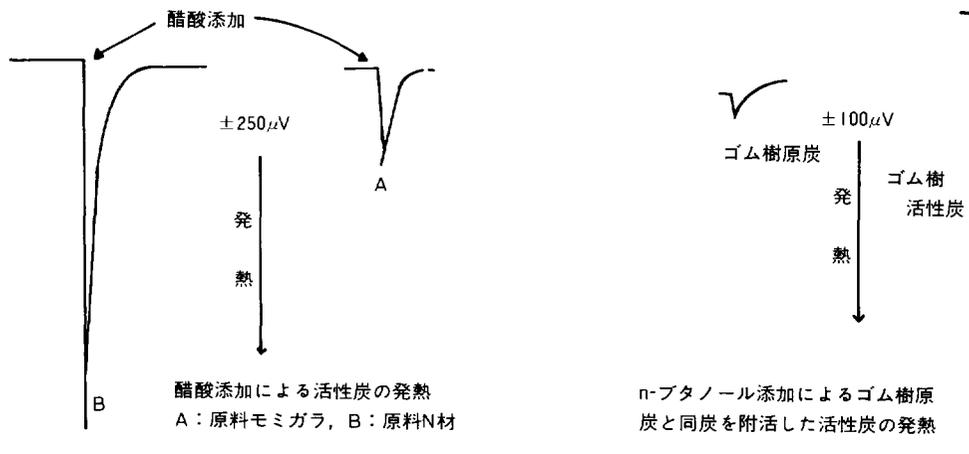


図 30. 活性炭に溶媒を添加したときの発熱ピーク

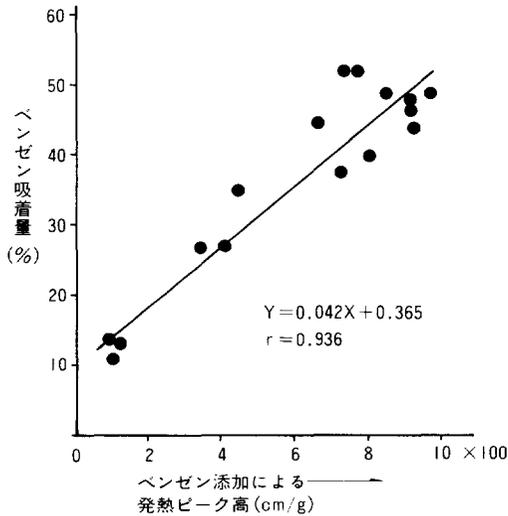


図 31. 活性炭のベンゼン吸着能力と初期吸着熱の検出値との関係

由に起こる状態下で中和滴定を試み、断熱型とした場合よりも短時間で測定開始前の温度平衡に達することができ、得られたデータは再現性があり解析に堪える曲線がえられたと報じている。

6. まとめ

木炭の理化学的性質の考察を行い、次の結論が得られた。

1) 早生樹およびその他の広葉樹の製炭によって 38 種の木炭が得られた。工業分析は固体燃料の最も基本的な品質評価法で、例えば木炭では揮発分の値はおおよその炭化温度履歴の推定に役立つ。また余り高い水分値、灰分値は好ましくないと言える。木材の発熱量は 4700~4900 cal/g (絶乾ベース)であるが炭化が進むと増加する。揮発分または固

定炭素との間に直線関係が認められた。炭化温度の上昇とともに木炭中の炭素量は増加し、これに伴って発熱量も増大するが一旦最大値に達したあと除々に低下する²⁷⁾。一般に白炭のように炭化温度 1000°C 以上を経過した木炭では発熱量が黒炭より低いことが知られている²⁷⁾。これは白炭の炭化温度がきわめて高く木炭中の水素が高温下で失われて減少し、黒炭より水素含量が低くなるためと考えられる²⁷⁾。なお早生樹などの製炭で得られた木炭の工業分析値、発熱量の平均値は、灰分 1.45%、揮発分 21.28%、固定炭素 73.32% (湿量ベース)、発熱量 7760 cal/g (絶乾ベース)であった。

2) 木炭の性質とジョークラッシャーによる破碎性との間には次のような傾向が認められる。(1) 木炭の真比重から破碎性の大小を推定することは困難である。(2) 硬度の高いもの程破碎されにくい傾向にあるが余り顕著ではない。(3) 気孔率が大きい程破碎され易い。(4) 黒炭では炭化が進んでいないもの程破碎されにくい。しかし破碎機種が変わればとの傾向は異なってくる。たとえばボールミル、ハンマークラッシャーのような機種ではまた違った結果が得られるから、破碎機種を特定して議論を進める必要がある。

3) 市販木炭について液体窒素の温度で N₂ ガスの吸着量から BET 式を用いて表面積を計算した。黒炭では 350~400 m²/g、白炭では 200~250 m²/g が得られた。表面積は炭化温度に関係すると考えられるが、樹種との関係は見いだされなかった。

4) 木炭の反応性を明らかにする方法の一つとして、CO₂ に対する反応率を測定した。反応率は出口ガスの CO、CO₂ の定量により CO/(CO+2CO₂) %、で表示した。950°C、CO₂ 流速 10 l/hr で求めた反応率では木炭はきわめて高反応性で脱灰によって反応率は幾分低下するが、それでもガス化コークスに比べ 5~7 倍である。工業分析値と反応性との関係については揮発分が多いもの程反応性がたかかった。昇温下で石英スプリングバランス使用により得た木炭の燃焼性との比較では着火点および初期燃焼反応の活性化エネルギーと反応率との間に直線的な関係が認められた。

5) 示差熱分析装置の示差熱回路を利用して活性炭の有機溶媒に対する吸着熱を検出、活性炭の簡易な評価法を提案した。活性炭試料としては林業試験場で賦活したものおよび市販品計 27 種を使用した。分析装置の試料セル内に活性炭を秤り込み試料保持機構にセットし、回路が安定するのを待って(10~20分)、0.1 ml の有機溶媒を注加し、mv 計の振れを読む。試料量 0.01~0.5 g の間で上記操作を行い、直線的な検量線を得た。ついで n-ブタノールを使って活性炭単位重量当たりの mv 計の振れとメチレンブルー脱色力値との相関分析を行ったところ高い相関係数が得られ ($r=0.931$), mv 計の振れからメチレンブルー脱色力の推定が可能なが認められた。また溶媒にベンゼンを用い、mv 計の読みと、別途求めたベンゼン吸着量との間の相関関係を求めたところ相関は有意で ($r=0.936$), ベンゼンを注加して mv 計を読み取るだけでベンゼン吸着力の推定が可能である。JIS に基づいてメチレンブルー脱色力またはベンゼン吸着力試験を行うには試薬や装置の準備、測定に時間が掛かる。この方法によれば簡単な操作で活性炭のメチレンブルー脱色力またはベンゼン吸着力を迅速に予測することができ、実用的な評価方法として有用である。

V. 木質ペレット燃料

オガライトはいわゆる人工薪としてすでに 30 年以上の製造経験を持ち農村・地方都市で根強い需要がある、昭和 60 年実績で全国工場数 153, 年間 205 千 ton の生産が行われている。最近もう一つの形の高压密化による木質ペレット燃料が出現し、昭和 60 年現在すでに 25 工場が生産を行っている。年生産量は約 20 千 ton である。原料はオガライトとほぼ同じ木質廃材であるが、樹皮のみでも成形可能であり、またオガ屑を 50% 以上加えているもの、あるいは樹皮をほとんど混ぜていないものなどメーカーにより原料の選びかたは様々である。原料樹種についても 4. 燃焼試験で後述するが、国産広葉樹樹皮、国産針葉樹樹皮、間伐材チップ、輸入針葉樹材部などが使われている。一般にオガライトより樹皮の配合割合が多いと考えられ、最近までほとんど未利用のまま焼却などにより処理されていた樹皮がペレットの製造開始により利用の途がひらけたことは森林資源の有効利用としての意味がある。その製造法はもともとはアメリカ・ライセンスによる。現在も多数のメーカーで CPM (カリフォルニア ペレットミル) 方式を取っている。すなわち破碎・乾燥工程は国産機によるが成形は CPM 社または Sprout Waldron 社の輸入機である。製品ペレットのサイズは直径 0.6~0.7 cm, 長さ 1~3 cm 程度、容積重 1.1~1.2 g/ml, 製造工程中に行われる乾燥処理により水分は木材の気乾水分とほぼ同じで、燃焼機への自動供給ができるので取り扱いの利便性が高い。また燃焼廃ガス中の SO_2 , NO_x 量も少ない。ペレット専焼ストーブの使用経験から、ほとんどのペレットは無煙であることが認められた。ただし一般に木質燃料の特徴として反応性が高く CO の排出量がおおいので煙突は必ず屋外へ出す必要がある。

1. 生産状況¹⁸⁾

1984 年の Pulp & Paper Canada (No. 6) に、“Woodex—Preparation and Firing” という報告が寄せられた。Abitibi Price 社の R.C. Sims ほかによる、同社の石炭焼きスプレッダー・ストーカ付きボイラーの代替燃料として Woodex を使用したときの運転経験を内容としている。テストは好結果で定格 65.5 ton/hr の蒸気発生に成功し、引き続き Woodex 使用を予定、と報じている。Woodex は樹皮・オガ屑(他の農業廃棄物も可能)を原料としたペレット状燃料であるが、カナダ国内の製造・販売権は地域別に Bio Shell など 2~3 社に占有されている。生産規模は 350 ton/day のものが 1 工場あり、

繊維状の有機原料を集荷・輸送中の混入異物を除去したのち粉碎，調湿後リング・ダイを通して加圧成形するが，製法は比較的シンプルである，と述べている。ペレットの性状については寸法：6.4 mmφ×20 mmL，カサ比重：0.64，灰分：1~3% 水分10% の場合の発熱量：8000 Btu/lb (4440 Kcal/kg) としている。

上記 Woodex 相当の木質ペレット燃料をわが国では現在 20 社程度が製造・販売している。一番古いものでも生産開始後 5 年経過程度であり，歴史は浅い。各社の生産規模は 1 ton/hr 前後が多い (表 30)。年生産量は 59 年度実績で 30500 ton/年と推定され，これは同年のオガライト生産量の 13.5% に当たる。したがって浸透度も約 1/10 のはずであるが，まだおおかたの眼には一特に都会派の人々の眼には触れていないと思われる。自動供給による温風付き燃焼装置の連続運転が可能で，農・園芸業用温室加温，ホテル・工場などのボイラー用に需要があるが，事業所または家庭暖房向きペレット専燃ストーブも市販されている。そもそもはアメリカで，カーター政権当時の代替熱料に対する強力な開発補助を受けて，機械メーカーや固形飼料成形機製造会社が，木質ペレットの生産および製造プラントの販売に浮上してきた趣がある。生産フローの 1 例を図 32 に示す。現在日本では稼働中のプラントは CPM 系 (California Pellet Mill Co.) のものと Sprout-Waldron 系 (Koppers Co., Inc.) のものがある。前者は飼料造粒機専門メーカーとしての歴史が長く (100 年)，後者は有機材，木材製品，金属製品，エンジニアリングを主力商品とする多角経営企業 (創業 1944 年) である。現段階での国内プラント販売実績は前者の方が多い。成形機の主要部分はリング・ダイで，アメリカとは原料事情が異なるので日本の実状に合わせて生産能力を大幅に落とし (100~300 ton/day → 8~10 ton/day など)，またスギなど長繊維の針葉樹樹皮向きにリング・ダイの厚みや径，形状をかえるなど色々の工夫がなされている。上記 2 社のほか当然ながら国産ペレット成形機の開発がなされ数社で稼働中である。現段階では分析値の面からは問題点は見いだされていないが，何分にも新しい商品であるので，ユーザーの信用を失わないよう何らかの品質保証のための基準化が必要であることは言をまたない。製品価格は現在のところ低く，オガライト価格 (昭和 60 年 4 月小売価格 30 円/kg) が上限との厳しい見方が一般的である。その点ユーザーにとっては有利であるが，新規に生産を計画するむきは，原料事情，プラント設備費，立地条件，販売先など十分に検討の上，同業

種との無用な競合をさけるようにすることが必要である。現在散見する使用上の問題点は炉内のクリンカー発生，製品の粉化性，燃焼特性による燃料負荷の増加などがある。燃焼機メーカーを含めて関連メーカーの努力を期待したい。

なお，ここでは木質 100% のペレットのみについて触れたが，この他廃棄物利用や燃焼性改善のねらいで合成高分子 (農廃ポリなど) をブレンドしたペレットが開発されている。

2. 理化学的性質¹³⁷⁾

木質ペレット燃料は製造・販売の歴史が浅

表 30. 製造業者一覧 (昭和60年5月現在)

県 別	能 力 (ton/hr)	県 別	能 力 (ton/hr)
北海道	0.5	静 岡	1
”	0.5	”	1
青 森	1	岐 阜	1
岩 手	1	大 阪	0.5
”	1	山 口*	1
”	1	島 根	1
”	1	広 島*	3
”	1	徳 島	1
宮 城	1	高 知	0.5
栃 木	3	” *	1
富 山	6.5	宮 崎	1

注) *農業用廃ポリマーを一部混入。

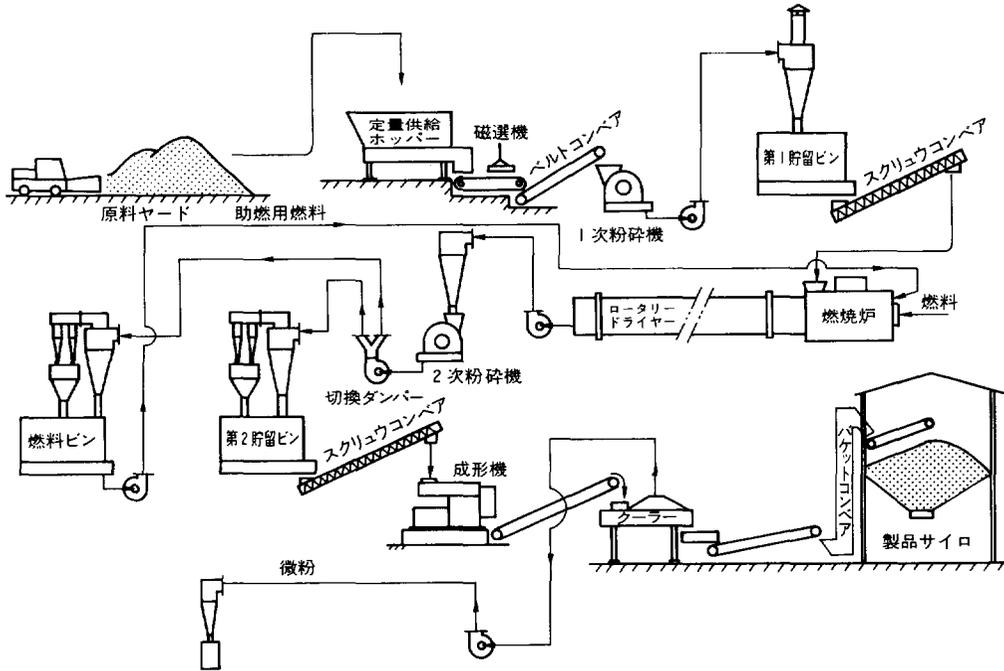


図 32. ペレット・ミルプラントの1例

いため、基本的な性状についてデータの積み重ねが必要である。そこで数種の市販木質ペレット燃料の工業分析・元素分析・発熱量測定・吸湿・圧縮試験および予備的な粉化性試験を行って基本的な知見を得ようとした。

2.1 実 験

2.1.1 試 料

表 31 に示す 8 種類の市販木質ペレット燃料を試料とした。

2.1.2 試験項目と試験方法

1) 吸湿試験：飽和 K_2SO_4 水溶液を入れたデシケータ (室温 $20 \pm 2^\circ C$) 中で試料を吸湿させ、容積・重量の増加を測定した。

2) 圧縮試験：圧縮速度 0.5 mm/分 でペレットの横圧縮試験を行った。使用機種は東洋ボールドウィン社, Tensilon UTM-1-2500。測定は恒湿恒温室 ($20 \pm 2^\circ C$, $RH 65 \pm 2\%$) で行い、記録紙上で圧縮一ひずみ曲線の比例限度荷重を読みとり圧縮破壊荷重 (kg) とした。

3) 粉化性試験 (予備試験)： 300 ml のガラス共栓三角フラスコ内にペレット 30 g ，ボールベアリング用鋼球 (球径 9.51 mm ，1 個の重量 3.52 g) 8 個を入れ、フラスコ外側下部にガムテープを貼って破損に備え、振とう機で 30 分間振とう後、6 メッシュふるいを通過した粉化物重量を計り、当初重量に対する百分率を求めた。

2.2 結果と考察

試料ペレットの種類、工業分析、元素分析、発熱量測定結果を表 32 に示す。前章で樹皮の元素分析値

と発熱量との間に相関関係が見いだされたが、木質ペレットの場合にも同様の関係が認められた。すなわち

$$Hg = 73.00 C + 1347.57, \quad r = 0.9302^{**} \quad \dots\dots\dots(18)$$

$$Hg = 79.29 C + 23.51 H - 17.48 O, \quad r = 0.9601^{**} \quad \dots\dots\dots(19)$$

$$Hg = 73.70 C - 47.81 H + 1567.76, \quad r = 0.9320^{**} \quad \dots\dots\dots(20)$$

$$Hg = 79.38 C - 16.78 O + 1740.32, \quad r = 0.9597^{**} \quad \dots\dots\dots(21)$$

いずれも d.f. = 5, Hg は発熱量 (cal/g, 絶乾ベース), C, H, O は元素分析値 (% , 絶乾ベース) である。** : 危険率 1% で有意。

ペレットおよびその原料の吸湿曲線は図 33 のとおりで、高圧密化の影響ならびに圧密時に受ける摩擦熱による加熱により、吸湿性の改善が行われる。例示した以外の試料ペレットもいずれも同様の傾向を示した。ただし成形時に加熱されない機種もあって、市販ペレットの中には耐水性を示さない製品もあるので注意を要する。

吸湿による試料水分の増加により、寸法変化と容積重の低下が見られる。図 34 では水分増加とともに、体積は気乾時の約 1.35 倍となり、同時に容積重は 1.15 から 0.97 g/cm³ と低下している。このことから十分予想されるように、吸湿による機械的な強さの低下はきわめて著しいものがある。図 35 はその一例であるが、水分が 10 から 15% へと増加する間に圧縮破壊荷重の急激な低下が認められる。

表 31. 試料ペレットの種類

試料記号	主原料
A-1	カラマツ樹皮 80%
A-1'	同 90%
A-2	ナラ 30%, ブナ 10%, その他広葉樹
A-2'	ナラ 40%, その他広葉樹
B	エゾマツ樹皮 80%, 他はカラマツ樹皮など
C	スギ, ヒノキ, カラマツの樹皮 95%
D	オガ屑 50%, スギなどの針葉樹 50%
E	クヌギ, カン類, サクラ類など広葉樹樹皮

表 32. 試料ペレットの化学的性状

試料記号	工業分析 (%)				元素分析 (%*)					発熱量 (cal/g*)
	水分	灰分	揮発分	固定炭素	灰分	N	C	H	O	
A-1	10.47	5.25	70.44	13.84	5.86	0.46	46.47	5.34	41.87	4711
A-1'	11.52	4.91	68.85	14.72	5.55	0.52	46.60	5.23	42.10	4770
A-2	10.16	6.82	74.26	8.76	7.59	0.62	45.71	5.40	40.68	4710
A-2'	9.05	8.78	73.63	8.54	9.65	0.56	44.22	5.23	40.34	4557
B	9.93	8.21	69.25	12.61	9.11	0.37	46.67	5.19	38.66	4799
C	11.41	4.66	68.40	15.53	5.26	0.49	47.25	5.23	41.77	4862
D	10.72	1.12	73.97	14.19	—	—	—	—	—	4871
E	8.82	4.71	75.40	11.07	5.17	0.50	47.19	5.45	41.69	4782

注) *絶乾ベース

なお、機械的強さに影響を及ぼすパラメータとしては水分、容積重のほか、ペレットの長さがあり、製品ペレットの長さの計測だけである程度機械的強さが予測できる。

図 36 は 7 種類の試料の長さの平均値と、単位当たり換算した圧縮破壊荷重との関係を示すものであり、このことから供試 7 試料のいずれもが、長軸の寸法の長い製品程、圧縮破壊荷重強さがより大であることがわかる。なお圧縮強度は荷重面積について求めるのが通常であるが、ここでは試験片を切り出すことができないため実用上の表示として、便宜的に長軸寸法当たりの比例限度荷重 (kg/cm) を用いた。

次に粉化性の予備試験においてもまた、ペレットの長さとの関係が認められ、長さの短いものは粉化性が高い傾向にあった。それらの関係および圧縮破壊荷重との関係を図 37 に示した。

3. 燃焼試験

市販の木質ペレット 5 種およびペレット専焼ストーブを使って 2 回の予備実験および石油ストーブによる灯油の燃焼試験を含め、昭和 61 年 2 月 18 日より 3 月 12 日までの間、屋内暖房試験を実施した。使用した部屋は、建築面積 889 m²、鉄骨構造平屋建て (S1) の実験棟の内部に作られた準備室で、直射日光が入らず、また壁面、窓、出入口は外気との直接の接触は無い。

木質エネルギー関連、特にオガライト、ペレットなどの専焼暖房機器メーカーはほとんどが中小企業で、厳密なエネルギー効率や熱放出量測定ができる燃焼試験室を持っているメーカーはまず無いといえる。現実には工場の一隅に燃焼器具を据えて試験を行い、trial and error で器具の開発をおこなっているのが大方の実状である。ところでいかに恒温・一定容積の燃焼試験室が必要であろうとも、設置には多額の費用を要し、しかも、現況では電気、ガス、石油暖房機と違って木質燃料用の機器の販売量も余り多くは望めないとあって、その設置を現実のものとするには、まず無理である。そこで現実との接点を求める形で行ったのが今回の実験である。すなわち、この準備室は居室人員は常時 1 名、実験従事者 2 名の計 3 名でほかには人の出入りが余り無く、また中央の作業台を撤去することによって 90 cm 幅の本箱 2 台、事務机 3 台、椅子数個などを残すのみの家具のほとんど無い部屋となった。これをさらに南北方向に 5060 mm、部屋面積がほぼ燃焼機の定格となり、かつ直接外気が侵入しないよう、玄関側を発泡スチロールで仕切りをして燃焼実験を行った。燃焼時間は 6 時間とし、室内 17 箇所、外気温 1 箇所、燃焼機および煙突 5 箇

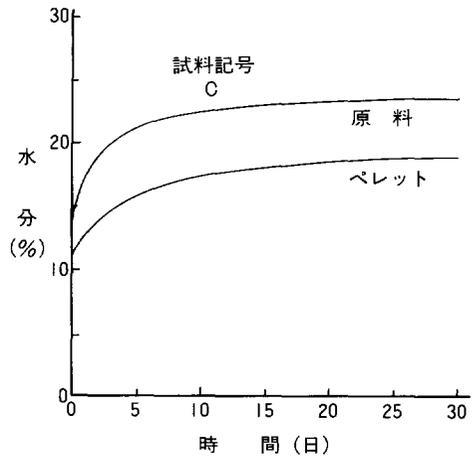


図 33. 木質ペレット燃料とその原料の吸湿曲線、試料記号 C: スギ、ヒノキ、カラマツ、樹皮 95%

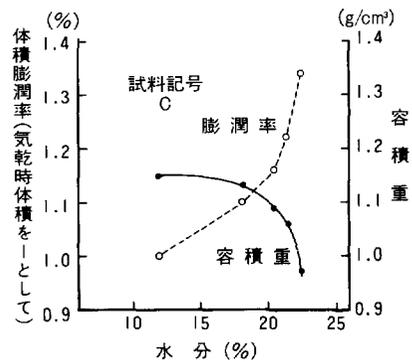


図 34. 吸湿によるペレットの容積の増加および容積重低下

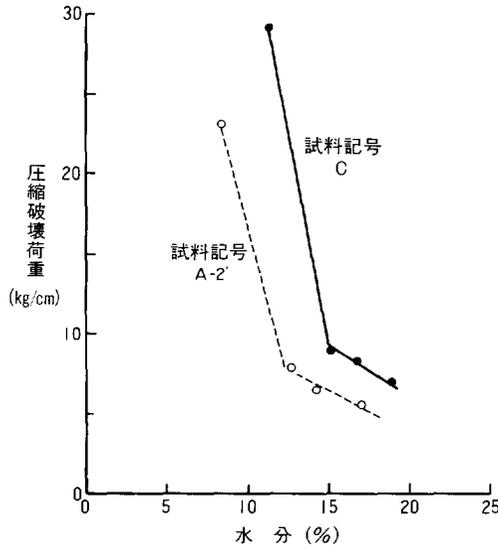


図 35. 水分の増加による単位長さ当たりの圧縮破壊荷重の低下

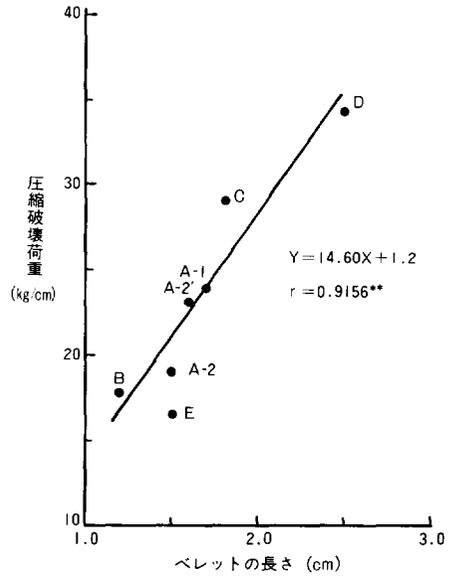


図 36. 木質ペレット燃料の長さ（試料ごとの平均値）と単位長さ当たりの圧縮破壊荷重（同平均値）との関係

注) 試料記号は表 31 参照
** 危険率 1% で有意

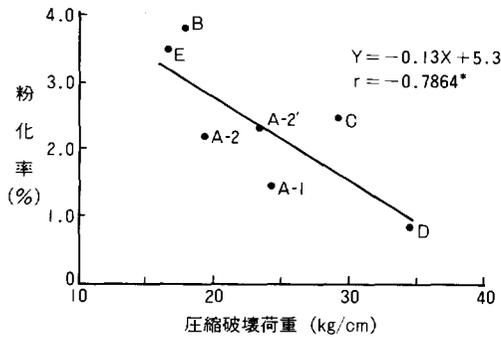


図 37. 木質ペレット燃料の圧縮破壊荷重と粉化性との関係

注) 記号は表 31 参照
* 危険率 10% で有意

した。

原料は樹皮 100% のものから木粉のみのものとさまざまである。それらは表 33 のとおりである。また色はほとんどのものが茶褐色であるが、中には色の淡いもの（S 社）もある（図 38）。またそれらの分析値を表 34 に示す。

3.1.2 燃 焼 機

コロナ製作所製、木質系ストーブ CKW-12 C を使用した（図 39, 40）。仕様を表 35 に示す。

3.1.3 建物、暖房試験を実施した部屋ならびにストーブの据え付け

林業試験場構内の特殊実験棟（鋼索試験室、建物面積 889 m²）内の準備室（壁芯寸法 6000×7000

所の温度の推移を記録した。また煙突立ち上がり箇所から燃焼排ガスを採取し CO, CO₂ 濃度を、また煙突出口ガスについて NO_x 濃度の測定をおこなった。なお最終日である 3 月 12 日は石油ストーブによる灯油の燃焼試験を行い木質ペレットの燃焼結果と比較した。

3.1 実 験

3.1.1 燃 料

メーカー 5 社より木質ペレット燃料を購入

表 33. 供試木質ペレット燃料の種類

メーカー 記号	県名	原料
A C	岩手 栃木	国産広葉樹樹皮 (ナラ類が主体)、木粉混入率は約 2 割。 国産広葉樹樹皮 (ナラ類、ブナ等) 約 3 割 + スギ、ヒノキ樹皮 6~7 割、カラマツ樹皮約 1 割、2 月初旬製造分はダイスが摩耗していたので針葉樹樹皮の配合割合を増やしてある。木粉は特に入れていない。間伐材チップを少々入れている。したがってほとんど樹皮で、その割合は 9 割程度である。
D	静岡	當場納入分のペレットは木粉：樹皮 = 6：4 程度である。木粉は市内の製材所から出るオガ屑でスギ、ヒノキ、米マツ、米ツガ、樹皮は国産樹種のみでスギ、ヒノキである。
E S	徳島 高知	国産広葉樹の樹皮のみ、マツが少し入ってくることあり。 チリ松 95%、ニュージーランド松 5%、ほとんど材部、樹皮はほとんど混入せず。

表 34. 木質ペレット燃料の分析値

メーカー 記号	工業分析値 (%)				発熱量 (cal/g, 絶乾ベース)
	水分	灰分	揮発分	固定炭素	
A	7.59	5.07	76.17	11.17	4666
C	11.57	3.45	70.23	14.78	4862
D	12.45	1.11	74.15	12.29	4871
E	9.55	4.85	72.37	13.23	4778
S	7.52	0.38	83.67	8.58	4793

mm, 天井高 2600 mm, 壁厚 120 mm) を使用して暖房試験を実施した (図 41)。前述したようにこの部屋の南面玄関側を発泡スチロールで仕切って内のり寸法 5550×5060 mm, 面積 28.08 m² とし、そのほぼ中央にストーブを設置し、煙突を西窓より部屋の外へ出した (図 42)。煙突の取り付け位置を図 43 に示す。

3.1.4 実験条件

室温および部屋周囲の温度は赤色アルコール温度計を使用した。測温位置は図 42, No. 1~10 のとおりである。No. 1~4 には鉄製の支柱を立て、それぞれの鉄柱に 3 本の温度計を、アルコールだめの位置が天井下 20 cm, 床上 120 cm, 床上 20 cm となるよう固定した。No. 5~8 は四周の壁面にそれぞれ床上 120 cm の位置に取り付けた。No. 9 は部屋の西側窓の外, 床上 75 cm の位置で測定した。

ストーブおよび煙突温度はアルメル-クロメル熱電対および 360℃ の水銀温度計を使って測定した。測温位置は、図 42 の CA で示した箇所、ストーブ燃焼室内部および煙突出口である。

また室内の煙突立ち上がり箇所が島津赤外線式 CO, CO₂ 濃度測定装置 FGA-106 C により CO, CO₂ を測定した (図 44)。なお燃焼開始後 1 時間および 3 時間後に煙突出口から燃焼排ガスをテドラバッグ内へ採取し (図 45)、島津 Portable Nox Analyzer NOA-305 を使用して NO_x を測定した。

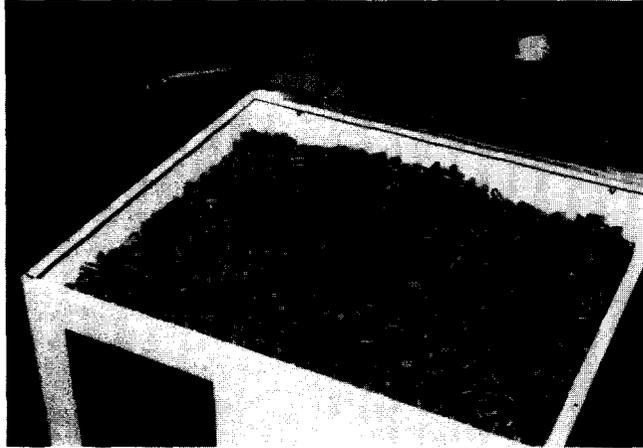


図 38. 供試ペレット

燃焼開始に先立ってバーナーポットをストーブ本体から引き出し 300 g のペレットを中に入れ、灯油 100 ml をそそぐ。燃料ホッパーには 20 kg のペレットを仕込んでおく。本体上部のフタを開け、マッチを落とし入れて点火し炎の立ち上がりを確認してからフタを閉め、スイッチを on にし強制送風しながら燃焼させる。1 時間火力調節つまみを“強”にして燃焼を行ったのち、“中”または“弱”に切り替え、6 時間燃焼を行って消火する。なお 2 月中は“中”に切り替えていたが、あまり室温が上がりすぎるため 3 月に入ってから“弱”としたのである。翌朝ホッパー内のペレット残量およびポット内の灰を計量する。また最終日の 3 月 12 日には比較のため灯油を使って、対流型石油ストーブ（内田製作所-SL 22 DK、芯上下式、タンク容量 7.0 ml）による燃焼試験をおこなって室温を測定した。

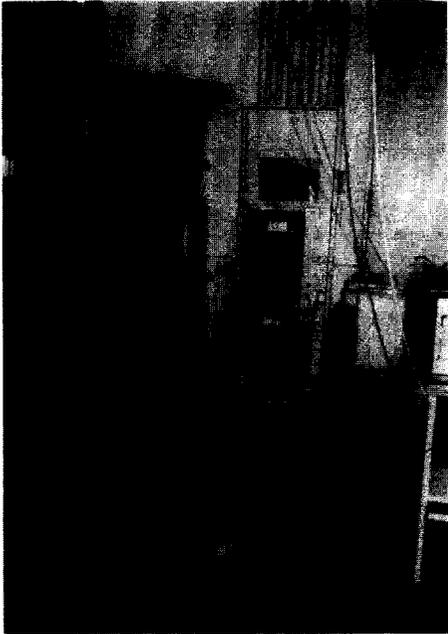


図 39. 木質ペレット燃焼機

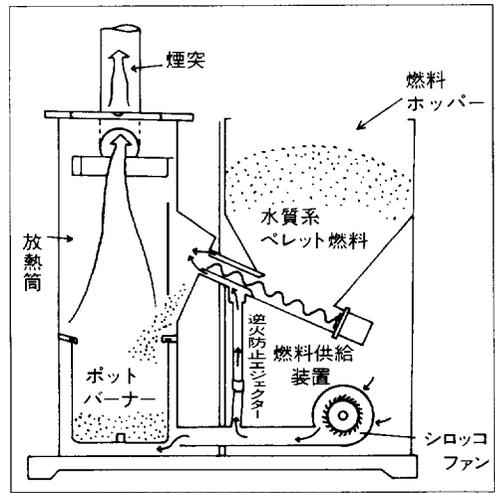


図 40. 各部構造

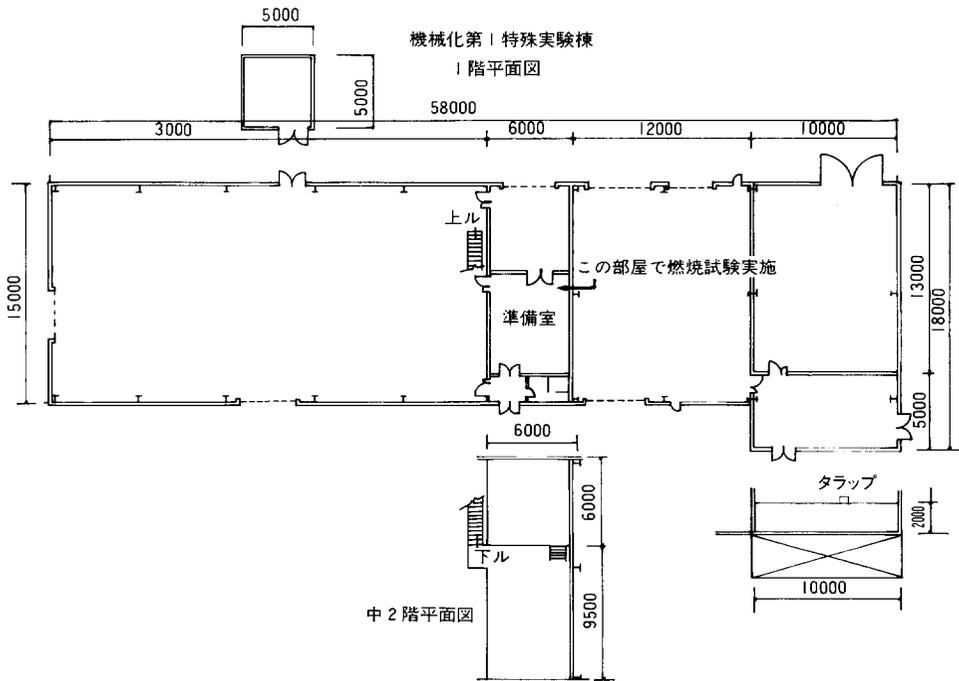


図 41. 特殊実験棟の平面図

表35. 木質ペレット燃焼機の仕様

形 式	CKW-12 C
種 類 形 式	強制通気式自然対流型
点 火 方 式	マッチ点火
使 用 燃 料	木質系ペレット燃料
発 熱 量	約 7000~12000 kcal/h ただし、燃料によって多少の変動がある。
燃 料 消 費 量 最 大	2.8 kg/h
最 小	1.6 kg/h
標 準 適 室(寒冷地)	23.1 m ² ~39.6 m ² (7坪~12坪)
外 形 寸 法	幅 760 mm×奥行 420 mm×高さ 740 mm
本 体 重 量	34 kg
電 源	100 V 50/60 HZ
消 費 電 力	36 W
送 風 機	限取形シロッコファン
燃 料 供 給 機	スクリュー方式
燃 料 タ ン ク 容 量	15 kg

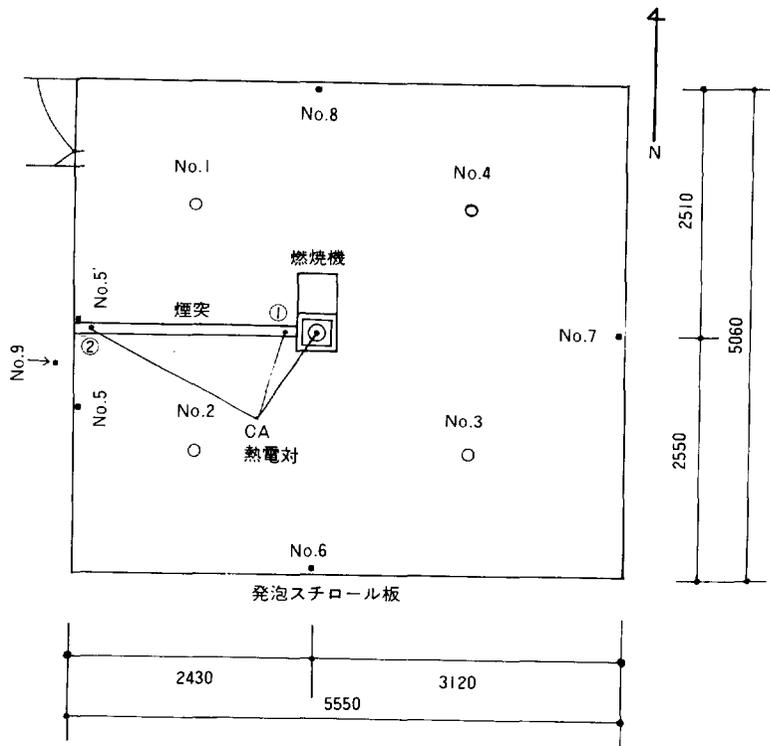


図 42. 燃焼機の配置および温度測定位置

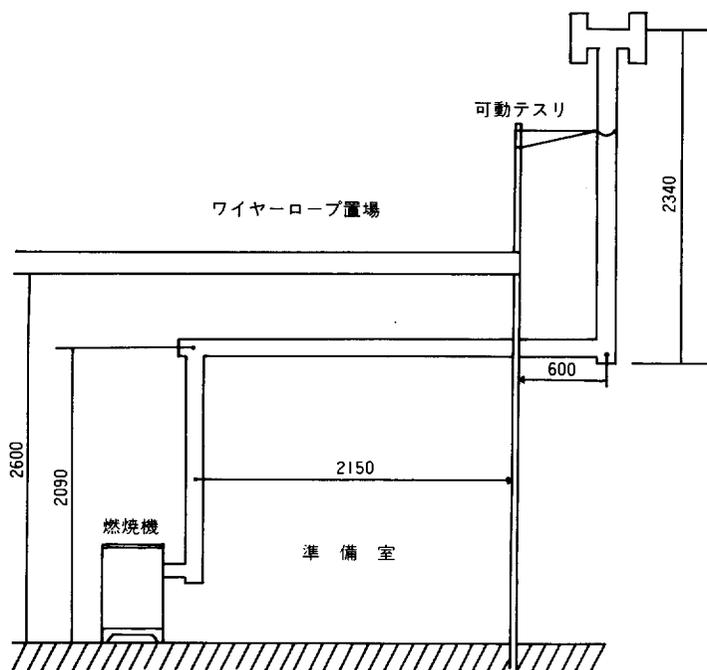


図 43. 煙突の取り付け位置

3.2 結果と考察

3.2.1 燃焼排ガス中の CO , CO_2 および NO_x について

昭和 61 年 2 月 18 日～3 月 12 日までの燃焼試験の記録は表 36 のとおりである。煙突立ち上がり部分における燃焼排ガス中の CO , CO_2 および煙突出口における燃焼排ガス中の NO_x の濃度を表 37 に示す。ストーブでは燃料供給がスクリーフィーダーの間欠的な回転によって行われるため（強：36 秒 9 ごとに 1 回，弱：1 分 6 秒 4 ごとに 1 回），ストーブの燃料負荷も一定時間ごとに変化しそのため燃焼排ガス中の CO , CO_2 ，とくに CO 濃度の振幅がきわめて大きくなるのが特徴である。また試料によって CO 濃度の高いものと，低いものがあるが（表 37），いずれにせよ CO は必ず強く検出されるので，一般に無煙ではあるが必ず煙突を屋外へ出すことが必要である。試料 A はごくわずかではあるが燃焼時に煙が認め

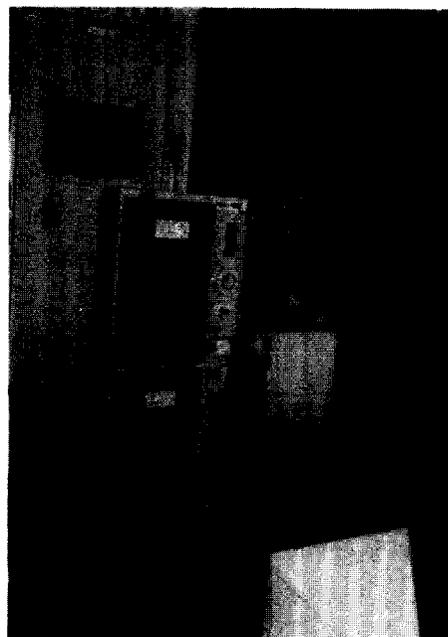


図 44. 赤外線式 CO , CO_2 濃度装置



図 45. 煙突出口より NO_x 測定用燃焼排ガスの採取

られる。また多少煙突口より臭いが感じられた。このメーカーは一時農廃ポリマーをペレット製造時に配合していたことがありその後配合を中止したが、ポリマーが機械内部に若干残留、製品に混入したためかもしれない。

燃焼開始1時間後にストーブの火力調節つまみを強→中または弱に切り替えると、それに伴って煙突出口の排ガス温度が低下する。また同ガス中の NO_x 濃度も低くなる。すべての試料で NO_x 濃度は燃焼開始1時間後採取ガス>3時間後採取ガスであった。NO_x 濃度は最大 33.7 ppm, 最小 4.5 ppm でかなり低いといえる(表 37)。

石油ストーブによる灯油の燃焼結果では CO, CO₂ 濃度は低くまた一定であり(表 37)、当然ながら木質ペレット専焼ストーブとはかなり燃焼の趣を異にする。

3.2.2 燃焼機の温度

燃焼機の温度は燃焼筒内部の温度 500~850℃, 燃焼筒・外側天井温度 250~330℃, 煙突立ち上がり部分温度 300~420℃, 煙突の室内出口 100~120℃(表 36), 煙突口 180~260℃(表 37)であった。

また石油ストーブについては、燃焼筒内部の温度 520~540℃, 燃焼筒外側天井温度 280℃であった。

3.2.3 室内温度

燃焼開始から6時間後までの室温の経過を図 46~48 に例示する。天井 20 cm での温度はきわめて高く、なかでも No. 1, 2 が高く、No. 3 が中間で、No. 4 が低かった。扇風機で上昇した暖気を下降させるとさらに効率よく暖房ができることは確実である。床上 120 cm でおおむね 25℃ 以上、ときに 30℃ 以上の温度が観測された。床上 20 cm ラインはいわゆる足もとの暖かさを感じる重要なゾーンで、このゾーンで常に 18℃ 以上が得られた。床上 120 cm のゾーンは成人の肩付近に当たり、この温度帯もきわめて重要な意味を持っている。実験期間が厳冬期をやや外れたのでときとして室温が上昇しすぎるきらいがあった。四周の壁面では煙突真下 (No. 5') の温度は高めに推移したが真下から 80 cm 南によった位置では煙突の影響で逆転層が生じ、観測された温度は常に低かった。

NO. 9 は大容積の鉄骨構造の特殊実験棟の測温箇所、本実験の場合は比較のための外気温に相当す

る。灯油の燃焼実験を行った3月12日は No. 9 の平均温度が最も高かったが、室温上昇はペレットの場合よりやや低めで体感温度も期間中最も低く感じられた (図 49)。

4. ま と め

森林バイオマスのエネルギー利用として最も一般的な形態が直接燃焼である。従来の薪や廃材のままの形ではかさ高、高水分のときもあり取り扱いにくい。この点を改善するものとして最近、燃焼機への自動供給可能なペレット状の木質成型燃料の生産が行われるようになり、徐々に普及され始めてきた。本章では木質ペレット燃料の生産状況を概観した。またそれらの化学性・物理性その他の性状ならびに燃焼試験についてのデータから次の結論が得られた。

1) 工業分析の結果では試料ペレットの水分、灰分、揮発分、固定炭素の平均値はそれぞれ 10.2%, 6.2%, 71.5%, 12.2% であった。灰分値はさきに挙げた Woodex の灰分 1~3% よりかなり大きかった。55 種類の材 (邦産材) の灰分平均値は心材 0.74%, 辺材 0.65% で今回得られたペレットの値よりかなり低い。なお前項で得られた 38 樹皮の灰分率は、0.93~7.70%, 平均値は 4.07% であった。これは原料

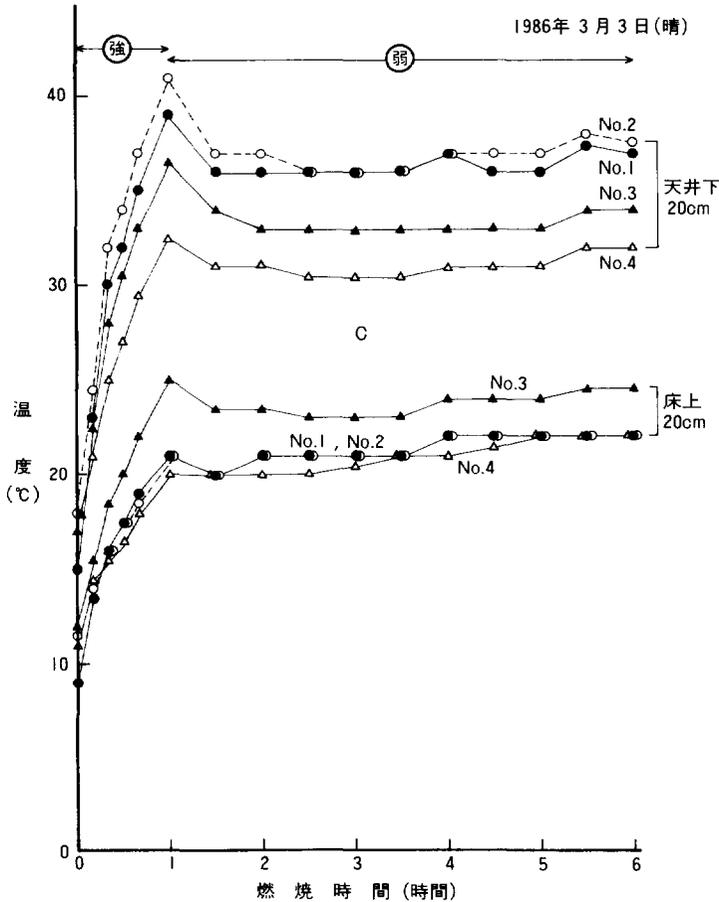


図 46. 室内温度 (試料 C, 天井下 20 cm および床上 20 cm)

表36. 木質ペレット燃料の

日付	試料	燃 焼 時 間 (時 間)	燃料消費量		残灰 (%)
			kg	kg/時	
2月18	C	予備実験			
19	A	予備実験			
20	A	着火 10:10 消火 16:10 I ----- M ----- 6時間	17.00	2.83	3.1
21	C	15:20 I ----- M -----	15.05	2.51	2.7
24	D	9:36 15:36 I ----- M -----	15.35	2.56	1.0
25	E	9:40 15:40 I ----- M -----	14.90	2.48	3.7
27	S	9:20 15:20 I ----- M -----	15.25	2.54	2.0
28	A	9:15 15:20 I ----- M ----- S*	15.80	2.63	3.5
3月3	C	9:40 15:40 I ----- S -----	13.85	2.31	2.9
4	D	9:11 15:11 I ----- S -----	14.20	2.37	1.1
5	E	9:20 15:20 I ----- S -----	13.28	2.21	4.0
6	S	9:25 15:25 I ----- S -----	12.70	2.12	1.6
7	A	9:09 15:09 I ----- S -----	14.60	2.43	3.3
10	C	9:59 13:29 I ----- S ----- 4時間	15.00	2.50	1.3
11	D	9:17 15:17 I ----- S -----	15.00	2.50	1.3
12	石油	9:11 15:11 I -----	2680 m ³	450 m ³ /時	

注) 燃料供給間隔 強 I : 36秒 9 * : 図42参照
中 M : 約52秒
弱 S : 1分6秒4

の選択、樹皮の配合比を減らすなどの対策により、解決できるはずである。灰分値が高いと燃焼時のフライアッシュの増加、炉内クリンカーの生成の原因になるのでできる限り灰分を少なくするようメーカーの努力が望まれる。

2) 発熱量平均は 4700 cal/g (絶乾ベース) で広葉樹の平均発熱量と同じであった。製品により 4800 cal/g もしくはそれ以上を示すものもあり、また発熱量に関する一般の関心も高いが、発熱量のみに評価のウェイトを置きすぎるのも若干問題がある。例えば農産ポリマーなどの混入により高発熱量化を計る場合には常時均一な製品を出荷できるかどうか、また燃焼に際して煙、臭、有害ガス発生の有無を十分検討しなければならない。

3) 吸湿によって製品ペレットの機械的強さが著しく低下するので、輸送、貯蔵時の防湿に対し十分注意しなければならない。

4) ペレットの長さや圧縮破壊荷重、ならびに粉化性ととの間に相関関係が認められ、ある程度縦方向の長さの長いものの方が機械的強さが大である。成型機に付随したカッターの調節により製品の長さを決め

燃 焼 試 験 ・ 実 験 記 録

CO, CO ₂ NO _x		温 度 (°C)						天 候
測定の有無 CO, CO ₂	NO _x	燃焼筒内	燃 焼 筒 外側天井	煙突立上 り 部 分 ①*	煙突・室 内 出 口 ②*	床 上 120cm 室温最高	隣室温度 (平均)	
—	—	—	330	300	120	27.5	5.4	快 晴
—	—	550~800	300	360	120	27.5	7.8	快 晴
○	—	600~750	310	350	110	29	9.6	晴または曇
○	—	550~800	310	360	110	29	8.4	晴, 風強し
○	—	600~800	310	350~400	110	30	8.8	曇
○	—	600~900	330	380~420	110~120	30	6.4	雪のち曇
○	—	550~750	250~270	350	110	31	12.0	快 晴
○	○	550~800	270	360	110	28.5	9.0	晴
○	○	500~750	250	310~340	100	28	8.6	小雪のち曇
○	○	500~700	250	300~350	100	27	9.5	曇のち晴
○	○	550~850	300	350~400	110	30.5	11.2	晴のち曇
		550~750	260	380~420	110			曇のち小雨
○	○	580~850	280~300	330~380	100	32.5	9.6	曇のち雨
○	○	520~540	280			27	12.8	晴

ることができるが、製品の長さとは成型直後の長さでなく、包装・輸送などの荷扱いの過程を経た後の長さであることは言をまたない。

5) 種類の市販ペレット燃料およびペレット専焼ストーブを購入し、ストーブの公称定格面積に部屋を仕切って、燃焼試験をおこなった。恒温の部屋での試験ではないが使用した部屋は鉄骨の大面积の特殊実験棟内部に作られた準備室で直接外気との接触および直射日光の入射がない。実験期間が2月中旬から3月中旬にわたったため気温が上昇し始め、当該面積では暖房効果が高く、室温が上がり過ぎるきらいがあったが、厳冬期または寒冷地での暖房用に木質ペレットの使用は好適で、自動供給方式であるのできわめて簡易な取り扱いで暖房に使用でき、室内外も汚れない。燃焼排ガス中の NO_x は少なく、また翌朝ポット内の残灰も1~4%程度であり、20日15回の使用経験から木質ペレットを燃焼とした屋内暖房は快適な居住環境の形成に一役担うことができると感じられた。

表 37. 煙突立ち上がり部分における CO, CO₂ 濃度および煙突口における NO_x 濃度

試料 記号	測定 日付	CO ₂ vol%			CO (ppm)			NO _x		
		最小	最大	平均	最小	最大	平均	着火後 経過時間 (hr)	煙突口濃 度 温度(°C)	濃 度 (ppm)
A	2月28日	2.5	10	6	50	2500	1500	1 3	255 200	17.5 10.6
	3月7日	2.5	9	6	100	2500	1250			
C	3月3日	0.65	2	1.2	25	850	200	1 3	244 195	33.7 23.1
	3月10日	3	8	5	25	900	300			
D	3月4日	3	8	5	10	250	75	5 1 3	192 253 197	6.2 30.0 26.1
	3月11日	3.5	10	6.5	5	250	75			
E	2月25日	3	9.5	6	30	1000	300	1 3	255 175	17.6 6.9
	3月5日	2.5	9	5	30	900	250			
S	2月27日	3	10	7	0	190	20	1 3	237 176	5.5 4.5
	3月6日	2.5	8	5	0	750	70			
灯油	3月12日			0.4 一定			5 一定			

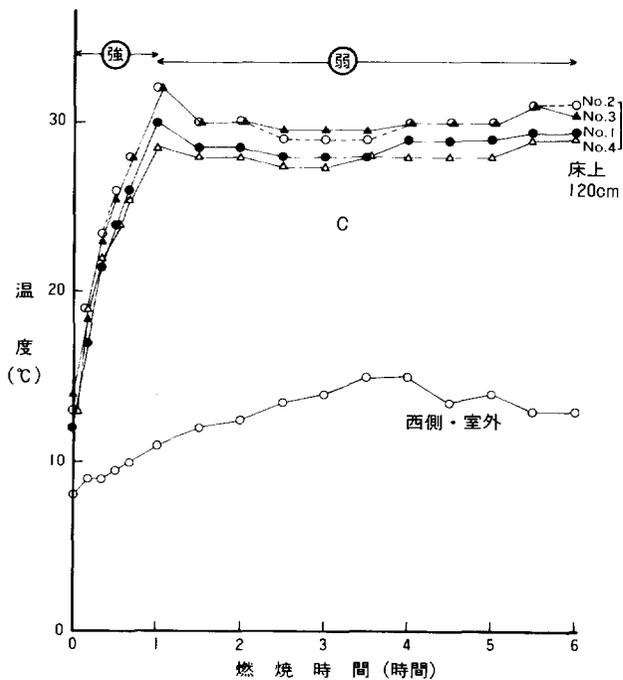


図 47. 室内および室外 (No. 9) 温度 (試料 C, 床上 120 cm および西側・窓外)

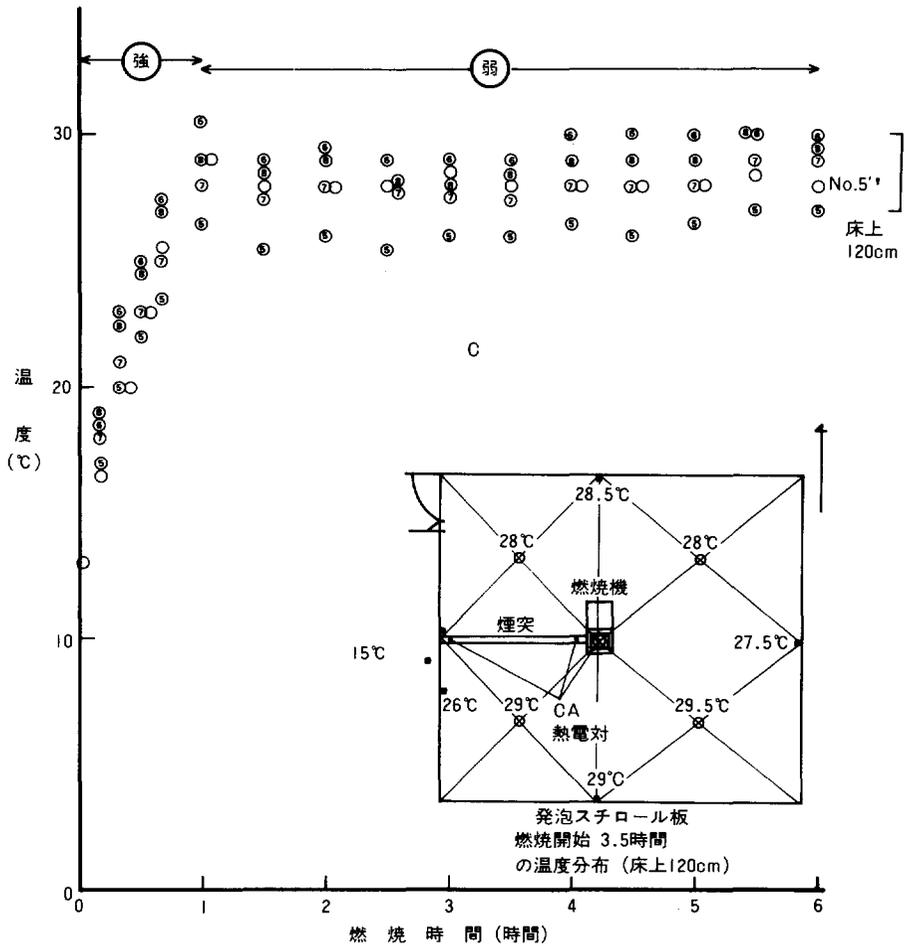


図 38. 供試ペレット

VI. 結 論

1973 年以来、石油ショックの影響を受けて、代替エネルギー開発・研究が重視されてきた中で森林バイオマスのエネルギー化に対する期待も高まっている。石油資源は有限が 21 世紀中ごろにはきわめて深刻な状況となることが憂慮されている。そこで来るべき次の世代へ向けてできるだけ多くの森林バイオマス利用についての研究データを送り込む必要がある。このような考えに立つと、森林バイオマスの熱化学的研究の重要さが、改めて認識される。

本論文は、1. 緒言においてはわが国のおかれている厳しいエネルギー事情に言及して、有史以前より馴染んできた森林バイオマスからのエネルギー取得に対し再び新しい視点から認識を深めるべきであることを強調し、ついで既成の森林を消費することなく、恒常的にエネルギー資源を得るための方策として、各国でエネルギー造林が意欲的に取り組まれている実状の一端を紹介した。

II. の森林バイオマスの燃料化学的性質については、森林バイオマスの直接燃焼または炭化、ガス化、

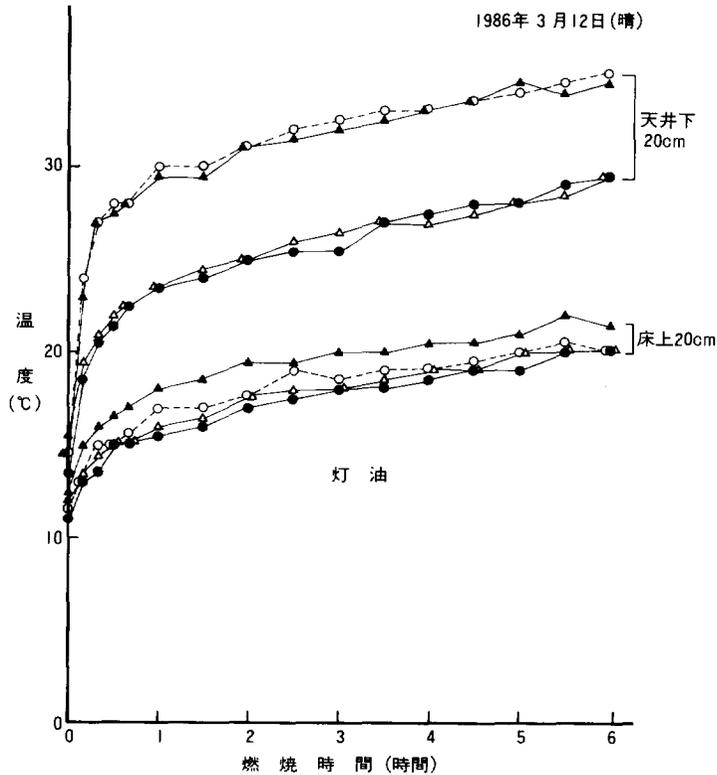


図 49. 室内温度 (灯油, 天井下 20 cm および床上 20 cm)

液化などの熱化学的変換に際しての基本となる熱化学的特性について論じた。これらの事項の体系的把握はきわめて重要であるが、石炭・石油などの化石系燃料と比べてまだ十分に研究の進んでいない部分が多いように思われる。そこで約 40 種の早生樹およびその他の広葉樹を試料として、もっとも基本的事項である比重を実験室的および野外における実用的な計測により測定、両者を比較し、その結果適直な製炭用試験材では野外の計測のみで満足すべき比重値が与えられることを認めた。ついで実測した比重および前もって調査した試料木の DBH、樹高、樹齢を計算諸元として年材積生長量を計算し、材積的に最も高いのが改良ポプラの 24.21×10^{-3} 、2 番目はサワグルミの 11.24×10^{-3} で、ハンテンボク 9.47×10^{-3} 、シラカンバ $9.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{yr}$ の順であった。得られた比重値を使って得た重量生長は改良ポプラ 7.89、シラカンバ 4.12、アカシアモリシマ 3.97、ハンテンボク 3.50 絶乾 kg/yr の順となった。

発熱量は燃料を論じる上できわめて一般の関心が高い分析事項である。比重測定の対象試料として使用した約 40 種の早生樹およびその他の広葉樹の樹皮率および材・樹皮別発熱量を実測し、広葉樹の発熱量平均値は 4700 cal/g (絶乾ベース) で、各樹種による変動がきわめて小さいことを確かめた。また本邦産針葉樹材については、発熱量実測値が少ないので、先に林業試験場で実施したプロジェクトである「日本産主要樹種の性質」の調査・研究対象となった木材の中、針葉樹について発熱量の実測を行った。またすでに報告されているそれらの化学分析値と発熱量との相関分析を行ったところ針葉樹の発熱量に対し影響の大きい化学成分はアルコール・ベンゼン抽出物で、その含有量と発熱量との間に相関関係が有意であ

った。また発熱量との間に α -セルロース含有量とは負の相関が有意であった。

工業分析値は発熱量同様重要な燃料分析項目であるが樹皮については今までほとんど実施されていない。今後のバイオマス有効利用の一つとして燃料としての利用が不可欠であるところからその利用適性を論じる意味でも本分析は必要である。そこで前記した 38 種の早生樹などの樹皮につき工業分析を実施したところ水分は平均 9.41%, 最大はスラッシュパインの 11.45%, 最小はイヌエンジュの 6.75%, 灰分は平均 4.07%, 最大はハルニレの 7.70%, 最小はスラッシュパインの 0.93%, 揮発分は平均 73.28%, 最大はシラカンバの 80.80%, 最小はアカシアモリシマの 63.94%, 固定炭素は平均 13.23%, 最大はアカシアモリシマの 23.46%, 最小はセンノキの 7.22% であった。

元素分析値は燃焼効率など各種の燃焼計算上欠くことのできない諸元の一つであるが、従来固形燃料としての樹皮の位置づけが低かったため、樹皮の元素分析値の報告例はほとんどない。樹皮の燃料への利用が高まっている折柄、早生樹など 38 種の樹皮の元素分析を行った。

樹皮の化学組成はきわめて多様性に富むことから、その元素組成も多様的であると考えられがちであるが、樹種間の測定値の変動は予測されたよりはるかに小さく、樹皮の発熱量の値の変動とほぼ同程度であった。また上記は絶乾%で表示したが、無水無灰ベースでは各平均値が N: 0.75, C: 50.08%, H: 5.85%, O: 43.32% で、従来から木材の元素分析値として知られている C: 50, H: 6, O: 44% とほぼ一致した。これは新しい知見であり今までは木材の値を樹皮について近似的に使用していたので、樹皮自体の値を知ることができたことの意味は大きい。なお従来より固形燃料について元素分析値から発熱量を推定する Dulong 式があり、石炭で主に計算が行われている。樹皮の場合は Dulong 式による推定発熱量が常に実測値より低いことを見だし、その理由について考察した。樹皮中の酸素および水素の結合様式が石炭と違って、発熱量に関わる有効水素量が Dulong 式で表される量より多いためであるとして、補正式を提出し、再計算したところ、樹皮の計算発熱量が実測値と一致するようになった。

また元素分析値と実測値発熱量の間には相関関係が有意で、C, H, O% から発熱量の推定を行うことができる。

Ⅲ. 森林バイオマスの熱分解・炭化については主要な熱化学的変換過程であるこの両プロセスに視点をあて、木材およびその構成部分の示差熱分析、熱重量分析、熱膨張分析などの手法を通じて木質系バイオマスの熱分解過程の考察をおこなった。またさらに前章で比重、樹皮率、材・樹皮別発熱量測定対象とした約 40 種の早生樹などを原料として野外のコンクリート・ブロック窯で 3 次わたって製炭試験を実施し、炭化収率、炭化経過の概要について述べ、また炭化過程の理論的考察を行った。まず、ブナおよびスギならびにそれらからホロセルロース、セルロース、D.L, MWL, Klason リグニンを単離し、示差熱分析 (DTA) を行って、各成分の熱分解が木材全体の熱分解にどのようにかわるかを考察した。セルロースの主な熱分解は吸熱反応であり、木材の熱分解に影響を及ぼす。ヘミセルロースについては、よく精製されたブナキシランの DTA サーモグラムはセルロースと酷似しており、木材構成多糖類に共通のパターンを示す。このことはセルロースとキシランとの吸熱部分でほぼ同じ機構で熱的解重合が起こることを示唆している。ただし、キシランの吸熱ピーク位置は約 60°C 低温側へずれる。リグニンは空気中で酸化されやすく、270°C 付近に大きな発熱ピークが認められるが、N₂ 中の測定ではこの温度付近での発熱はない。セルロースの熱分解反応の解析を昇温下の熱重量分析 (TG) のデータから行うことができる。セルロースの熱分解反応は $n=0$ または 1 とするアレーニウスプロット上で直線が得られ、この直線の傾

斜から熱分解反応の活性化エネルギー $E=60\sim 70$ kcal/mol が得られた。値がやや高めなのは、水と24時間振とうしたために熱劣化に対する安定化が起こったと思われる。これらの基礎的知見をもとに、フィールドにおける製炭の炭化過程を考察した。すなわち実際の炭化においても主要部分であるセルロースの熱分解の木材全体に及ぼす影響は大であると考えられる。したがって熱的解重合によって生成した低分子化合物が窯内の酸素により燃焼し、炭化期間中は新たな燃料補給の必要なく炭化が進行する。すなわち順調な炭化とは、主要成分の熱分解吸熱と次に行われる分解生成物の燃焼による発熱とが、オーバーラップしながら、窯前部→窯奥へ、あるいは天井から窯底へと進むことを意味している。次に最近医薬品などの有効成分として見直されている炭窯木酢液のフェノール油を分離し、分溜またはセルロース・セライトカラムを用い水-シクロヘキサン系の分配クロマトグラフィによるフラクションを、ペーパークロマトグラフィ、赤外線、紫外線分光分析などによってフェノール類の同定を行った。その低および中沸点溜分中の主成分はグアヤコール、および2-メトキシ-4メチルフェノール(クレオソール)であることを確かめた。また初溜部分にフェノールが、またその他の部分にクレゾール類、ピロガロール1,3ジメチルエーテルの存在が確かめられた。

IV. においては熱化学的変換生産物の一つである木炭についてその理化学的性質について論じた。すなわち前述したように固形燃料の基本的燃料分析事項である工業分析、発熱量測定を通じて木炭の燃料特性を考察した。また輸送・貯蔵・燃焼などの取扱上、あるいは2次加工に際し問題となる木炭の破碎特性について研究し、次の結果が得られた。すなわち、ジョークラッシャーで破碎されやすい木炭ほど俵内での粉炭発生率が高かった。また木炭の分析値の中、硬度、精練度、容積重、気孔率と破碎性との間に相関関係が見いだされたが、木炭の真比重から破碎性を予測することはできなかった。木質系炭素はきわめて反応性にとみ、夾雑物が少なく各種の優れた特性を持っている。その一つとして O_2 、 CO_2 、 H_2O に対する反応性がある。 O_2 にかかわる反応性とは言うまでもなく酸化・燃焼性であり着火点の低さや燃焼性の高さで知られている。 CO_2 に対する還元性は、金属の精練を行う場合の評価項目として重要である。また高温下での水蒸気に対する反応性は活性炭製造に利用される大事な性質である。これらの高い反応性の原因の一つとして木炭の表面積の大きいことがあげられる。また活性炭に対する有機溶媒の初期吸着熱の簡単な検出法を案出し、活性炭-有機溶媒系の吸着熱による mv 計のふれから活性炭のメチレンブルー脱色力値、または当該溶媒に対する吸着量の推定が可能であるの見だし、この方法を使って活性炭の新しい評価方法に対する基礎データを得た。

V. 木質物はカサ高、ときにより高水分で直接燃焼の際も、他の熱化学的変換の原料としても取扱上の不便さがあり、貯蔵上も不利である。これらを改善するために高圧密化により一定品質の製品とすることができる。最近ペレット状の木質燃料の生産が始まったが、製造の歴史が浅く基本的な性質の解明がまだなされていないため、製品品質の基準化に際しデータの不足が痛感された。そこで、これらの木質系ペレット燃料の理化学性、燃焼性を研究した。木質ペレット燃料の工業分析値、元素分析値、発熱量、容積重を示すと次のとおりとなる ($n=6$)

また自動供給装置付きの家庭・事務所向けのストーブを使って木質ペレットの燃焼試験を行ったところ、きわめて扱い易く、十分な暖房効果が得られ屋内暖房用に木質ペレット燃料は好適であることが分かった。

以上が本稿の内容の概観であるが、森林バイオマスの熱化学的研究を表題としてその意義、特質を考察した。燃焼に際してクリーンで、また再生可能であり長くその存在意義を失うことはないと思われる。

	工業分析値 (%)				元素分析値 (%)					発熱量 (cal/g*)	容積重 (g/cm ³)
	水分	灰分	揮発分	固定炭	灰分	N	C	H	O		
最大	11.52	8.78	75.40	15.53	9.65	0.62	47.25	5.45	42.10	4871	1.20
最小	8.82	1.12	68.40	8.54	5.17	0.37	44.22	5.19	38.66	4557	1.09
平均	10.26	5.56	71.70	12.40	6.88	0.50	46.30	5.30	41.02	4758	1.15

*絶乾ベース

引用文献

- 1) 林業試験場：“木材工業ハンドブック改訂3版”，丸善，p. 4, p. 1019, (1982)
- 2) HOWLETT, K. and A. GAMACHE: Silvicultural biomass farms II. The biomass potential of short rotation farms, U.S.DOE Rep. No. MTR-7342 (2) 161, (1977), [JICSTS 79090509 (1979)]
- 3) STEINBECK, K. and C.L. BROWN: Yield and utilization of hardwood fiber grown on short rotations, Appl. Polym. Symp., 28, Conf. II, 393-401, (1976), [JICST, C76352467 (1976)]
- 4) STEINBECK, K.: Biomass production of intensively managed forest ecosystems, Semin. Microb. Energy Convers., 35-44, (1976)
- 5) KEMP, C.C. and G.C. SZEGO: The energy plantation, A.I. ChE Symp. Ser., 72, 158, 1-5, (1976)
- 6) EIMERS K.L.: Short rotation forestry, Chem. Technol., 8, 4, 212-215, (1978)
- 7) SZEGO, G.C., M.D. FRASER and J-F HENRY: Design, operation, and economics of the energy plantation as an alternative source of fuels, 2nd Int. Sol. Forum 2, 1-15, (1978)
- 8) ZAVITKOVSKI, J. and D.H. DAWSON: Intensively cultured plantations. Structure and biomass production of 1 to 7-year-old tamarack in Wisconsin, TAPPI, 61, 6, 68-70, (1978)
- 9) ISBRANDS, J.G., J.A. STUROS and J.B. CRIST: Integrated utilization of biomass. A case study of short rotation intensively cultured Populus raw material, ibid, 62, 7, 67-79, (1979)
- 10) KELLISON, R.C., T.K. SLICHTER and D.J. FREDERICK: Matching species to site for increased wood production, ibid, 62, 8, 77-79, (1979)
- 11) FEGE, A.S.: A scientific and historical basis for intensive silvi culture, TAPPI Annu. Meet. 1979, 177-180, (1979)
- 12) CARPENTER, S.B., D.H. GRAVES and R.A. EIGEL: Producing black locust biomass for fuel on southern Appalachian surface mines, Energy Commun., 5, 2, 101-108, (1979)
- 13) VAIL, C.W.: A preliminary screening of woody plants as biomass crops on energy farms. Final report, U.S. DOE Rep. No. DOE-ET-23124-T-1, 45, (1979)
- 14) STEINBECK, K. and C.L. Brown: Increasing the biomass production of short rotation coppice forest. Progress report, ibid, No. DOE/CS/01015-2, p. 19, (1979)
- 15) HUNT R.: Freeze-hardy eucalyptus for the southern United States, TAPPI, 62, 9, 79-81, (1979)
- 16) LOTHNER D.C., D. ROSE, K. FERGUSON and J. ZAVITKOVSKI: A financial analysis of poplar intensive cultures in the lake states, Energy Biomass Wastes V, 145-163, (1981)

- 17) LEW V. : The potential of energy farming in the southern California desert, PB Rep. [PB-80-195019] p. 63, (1980), [JICST C 81292803 (1981)]
- 18) 宮崎信 : “省エネルギーのための木材利用促進に関する調査報告書” 日本住宅木材技術センター, p. 252, (1980)
- 19) MATTHEWS, J.D. : An experimental study of short rotation forestry for energy, EUR Rep. Comm., No. EUR-7160, 65-71, (1981)
- 20) JOHNSTON, D.R. and M.L. Pearce : Coppiced trees as energy crops, *ibid*, No. EUR 7160, 72-79, (1981)
- 21) KALISH, J. : Using trees for energy, *Pulp Pap. Int.* **21**, 5, 93-96, (1979)
- 22) SERÉN, G. : Wood fuel production experiments in Sweden, *Conf. Biomass Energy* **1979**, 26-29, (1979)
- 23) MAGALHÃES, T. : メタノール, 資源自給への道, 資源. 204, 148-156, (1979)
- 24) Nat. U.S. Acad. Sci. and Philippine Council Agr. Resources Res. : “International Consultation on Ipil-ipil Research” p. 172, (1978)
- 25) U.S. DOE Rep : Eucalyptus plantation in Hawaii, No. DOE-ET-20074-T-3 p. 8, (1980)
- 26) 阿部房子・雲林院源治・遠藤正男・木暮光男・杉浦銀治 : 早生樹種などを原料とした木炭の製造と生産木炭の燃焼性およびガス化反応性について, (第1報) 製炭用試験材の気乾比重に対する考察, 木材誌, **29**, 82-95, (1983)
- 27) 里中聖一 : 木材炭化の基礎的研究, 北海道大演習林報, **22**, 609-814, (1963)
- 28) HEINRICH, L.F. and L.E. LASSEN : Improved technique for determining the volume of irregularly shaped wood blocks, *FPJ*, **20**, 4, 24, (1970)
- 29) 東京営林局 : 広葉樹立木幹材積表 (昭36) および長野営林局 : カラマツ立木材積表 (昭32) など
- 30) 短期育成林業研究班 : 合理的短期育成林業技術の確立に関する試験報告 ; 第1部, 設定と経過について, 林試研報, **233**, 1-306, (1971)
- 31) 千葉春美・瀬川幸三・五十嵐 豊 : 青森県三戸地方におけるコバノヤマハンノキ植栽林の成長について, 同上, **107**, 101-123, (1958)
- 32) 加藤亮助・瀬川幸三 : コバノヤマハンノキ真室川試験地における林分の成長と生産構造, 同上, **252**, 135-147, (1973)
- 33) 只木良也・尾形信夫・長友安男 : 森林の生産構造に関する研究 (V) モリシマアカシヤ人工林の生産力について, 日林誌, **45**, 293-301, (1963)
- 34) 只木良也 : 同 (VIII) 立木密度の高いモリシマアカシヤ林の生産力, 同上, **47**, 384-391, (1965)
- 35) 藤森隆郎・山本久仁雄 : フサアカシヤ林の生産力——岡山地方4年生林の一例, 同上, **49**, 143-149, (1967)
- 36) 只木良也 : モリシマアカシヤ林保育の基礎的研究——主として物質生産と本数管理——, 林試研報, **216**, 99-125, (1968)
- 37) 尾形信夫・上中作次郎・長友安男・竹下慶子 : モリシマアカシヤ水保試験地の林分の成長と生産構造, 同上, **252**, 161-170, (1973)
- 38) 安藤 貢・竹内郁雄 : アカシヤ類西条試験地の林分の成長と生産構造, 同上, **252**, 149-159, (1973)
- 39) 只木良也・四手井綱・酒瀬川武五郎・萩野和彦 : 森林の生産構造に関する研究 (II) シラカンバ幼齢林における現存量の推定と生産力についての若干の解析, 日林誌, **43**, 19-26, (1961)
- 40) 甲斐重貴 : 暖帯性落葉樹林の特性と施業に関する研究 (III) コナラ天然林の物質生産, 日林誌九州支部論文集, 35-36, (1979)
- 41) 平井信二 : 林木の形質成長について, 木材誌, **8**, 1-6, (1962)
- 42) 阿部房子・木暮光男・遠藤正男 : 早生樹などを原料とした木炭の製造と生産木炭の燃焼性およびガ

- ス化反応性について, (第2報) 早生樹および本邦産広葉樹の樹皮率と発熱量, 同上, **29**, 915~924, (1983)
- 43) 重松義則・宮川信一: 樹皮の発熱量について, 昭和14年度日林誌春季大会講演集, 427~434, (1939)
- 44) 日本林業技術協会: “日本の森林資源”, p. 43, p. 49, (1982)
- 45) 林業試験場編: 木材工業ハンドブック第1版, 丸善, p. 797, (1958)
- 46) 札幌宮林局: “トドマツ, エゾマツ, カンバの収穫予想表について”, (1957)
- 47) SATOO, T.: A synthesis of studies by the harvest method, primary production relations in the temperate deciduous forest in Japan, “World Forest Biomass and Primary Production Data”, ed. by M.G.R. Cannell, Academic Press, p. 98, (1982)
- 48) 吉田 実: 四国地方に植栽されたタイワンフウの生長傾向, 日林誌関西支部第37回大会講演集, 12~15, (1986)
- 49) ABE, F.: Calorific value of Japanese coniferous wood, Bull. Forest and Forest Products Res. Institute, 338, 91~100, (1986)
- 50) 上村 武・梅原 誠: 日本産主要樹種の性質, 試験計画. 林試研報, 153, 2~14, (1973)
- 51) 米沢安正・香山 彌ほか: 日本産主要樹種の性質・材の化学組成およびパルプ化試験, 同上, 253, 55~99, (1973)
- 52) 阿部房子: 木質燃料の化学的性状 (I) 樹皮, ペレットの工業分析・元素分析・発熱量測定および熱分析結果について, 第36回木材学会大会講演要旨集, 367, (1986)
- 53) Energy from Biological Process Vol. II-Technical and Environmental Analysis, OTA Rep. p. 124, U.S.A.
- 54) 日本化学会編: “化学便覧”, 丸善, p. 901, (1952)
- 55) 設楽政雄: “燃焼の理論と計算法”, オーム社, p. 96, (1974)
- 56) 阿部房子: 早生樹およびその他の広葉樹木炭の燃焼性試験, 第34回木材学会大会講演要旨集, 72, (1984)
- 57) 阿部房子: 早生樹およびその他の広葉樹の樹皮の元素分析値と発熱量について, 木材誌, **32**, 928~935, (1986)
- 58) 右田伸彦・米沢保正・近藤民雄編: “木材化学, 上巻”, 共立出版, p. 65, (1968)
- 59) 三浦伊八郎: “薪炭学考料” 共立出版, p. 29~33, (1943)
- 60) 燃料協会編: “新版燃料便覧”, コロナ社, p. 72, 68, 76, (1974)
- 61) 阿部房子: 木材およびその構成成分の示差熱分析, 第17回木材学会大会講演要旨集, 194, (1967)
- 62) 阿部房子: 木材および木質材料の熱的性質に関する研究 (第1報) 木材の示差熱分析, 木材誌, **14**, 98~104, (1968)
- 63) 神戸博太郎: 高分子反応の示差熱分析, 工化, **69**, 1603, (1966)
- 64) 大坪義雄・加藤忠蔵: “実験化学講座, 4” 丸善, (1956)
- 65) SLADE, P.E. Jr. and L.T. JENKINS: “Techniques and Methodes of Polymer Evaluation”, Vol. 1, Thermal analysis” Marcel Decker Inc., New York, (1966)
- 66) 野村昭一郎: “物理測定技術1” 朝倉書店, p. 244, (1966)
- 67) 大坪義雄: 示差熱分析の利用法, 化学と工業, **13**, 576, (1960)
- 68) 川名善男: 示差熱分析の石炭研究への応用, 燃料協会誌, **39**, 682, (1960)
- 69) 神戸博太郎: 高分子の物質の示差熱分析, 高分子, **9**, 389, (1960)
- 70) 山本 明: 示差熱分析の利用法, 島津評論, 昭和38年9月号, 75, (1963)
- 71) 管 浩・関 集三: 示差解析法の化学への応用, 化学の領域, **19**, 741, (1965)
- 72) MORITA, H. and A.M. RICE: Characterization of organic substances by differential thermal analysis, Anal. Chem. **27**, 336, (1955)

- 73) SANDERMAN, W. and H. AUGUSTIN: Chemische Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Holz—Zweite Mitteilung, Holz als-Roh u. Werkstoff **21**, 305—315, (1963)
- 74) 谷口 謙・中戸莞二: 空気存在下における熱処理木材の微細構造の研究, 京大演習林報, 38号, 192, (1966)
- 75) 沢辺 攻・佐道 健・北尾弘一郎・佐藤 惺: 木材の熱分解に及ぼす木材構成成分の影響, 木材誌, **14**, 104~109, (1968)
- 76) EICKNER, H.W.: Basic research on the pyrolysis and combustion of wood, Approved Technical Article of U.S. Forest Service, 194, (1962)
- 77) REZNIKOV, V.M. and G.D. PONUROV: On the lignin obtained from wood of siberian spruce by Bjorkman's method, J. Appl. Chem. of U.S.S.R. **36**, 1017, (1963)
- 78) 阿部房子: オキシセルロースの示差熱分析, 第19回木材学会大会講演要旨集, 214, (1969)
- 79) 阿部房子: 木材および木質材料の熱的性質に関する研究(第2報), 酸化セルロースの動的熱分析, 木材誌, **15**, 303~307, (1969)
- 80) TANG, W.K. and W.K. NEILL: Effect of flame retardant on pyrolysis and combustion of wood, J. Polymer Sci, Part C, No. 6, 65—81, (1964)
- 81) CONRAD, C.M. and P. HARBRINK: Kinetic examination of the pyrolysis of tritylated cellulose, Textile Res. J., **38**, 366—374, (1968)
- 82) AKITA, K. and M. KASE: Determination of kinetic parameters for pyrolysis of cellulose and cellulose treated with ammonium phosphate by differential thermal analysis and thermal gravimetric analysis, J. Polymer Sci., Part A-1, 833—848, (1967)
- 83) LIPSKA, A. and W.J. PERKER: Kinetics of the pyrolysis of cellulose in the temperature range 250—300°C, J. Appl. Polymer Sci., **10**, 1439—1453, (1966)
- 84) CHATERJEE, P.K.: Chain reaction mechanism of cellulose pyrolysis, *ibid*, **12**, 1859—1864, (1968)
- 85) CHATERJEE, P.K. and C.M. CONRAD: Kinetics of the pyrolysis of cotton cellulose, Textile Res. J. **36**, 487—494, (1966)
- 86) 阿部房子: 木材の DTA (Thermal Dilatometric Analysis) について, 第22回木材学会大会講演要旨集, 22, (1972)
- 87) 阿部房子: 木材および木質材料の熱的性質に関する研究(第4報) 木材の熱膨張について, 木材誌, **19**, 69—74, (1973)
- 88) KUBÁT, J., S. MARTIN-Löf and C. SÖREMARK: A dilatometric study of secondary transition in cellulose between -5° and 70°C, Svensk Papperstid. **72**, 731, (1969)
- 89) RAMIA, M.V. and D.A.I. GORING: The thermal expansion of cellulose, hemicellulose, and lignin, J. Polymer Sci., Part C, **11**, 27, (1965)
- 90) 沢辺 攻: 木材の熱軟化に関する研究 I, 熱処理木材の熱軟化挙動, 岩手大学農学部報, **10**, 35, (1970)
- 91) 沢辺 攻: 同(第2報) 乾燥木材の熱軟化点に及ぼす熱前処理の影響, 木材学会誌, **17**, 51, (1971)
- 92) 島山立子: セルロースの熱解析, 高分子化学, **26**, 77, (1969)
- 93) RUBENS, L.C. and R.E. SKOCHDOPOLE: "Dilatometry; Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 5, Interscience Publishers, New York, p. 98, (1966)
- 94) 里川孝臣・小泉 舜: ポリテトラフルオルエチレンの130°C転移に関する研究, 工化, **65**, 1212, (1962)
- 95) ZAKIN, J.L., R. SIMHA and H.C. HERSHEY: Low-temperature thermal expansion of polyethylene, polypropylene, mixture of polyethylene and polypropylene, and poly-

- styrene, *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 1455, (1966)
- 96) MILLER, G.W.: The thermal characterization of polymers, *Applied Polymer Symposia*, **10**, 35, (1969)
- 97) STAMM, A.J.: "Wood and Cellulose Science", Ronald Press Co., New York, p. 288, (1964)
- 98) BROWNING, B.L.: "Wood; Encyclopedia of Polymer Science and Technology", **15**, p. 15, (1971)
- 99) 阿部房子: ユーカリ・ポプラ・ニセアカシアなどの早生樹種の製炭試験 (第1報) 炭化経過, 第31回木材学会大会講演要旨集, 327, (1981)
- 100) ABE, F.: Manufacture of charcoal from fast-grown trees, "Energy from Forest Biomass" Edited by W.R. Smith, Academic Press, p. 129-146, (1982)
- 101) 阿部房子: 早生樹種などを原料とした木炭の製造と生産木炭の燃焼性およびガス化反応性について, (第3報) 炭化経過の概要と生産木炭の工業分析と発熱量, *木材誌*, **33**, 325-334, (1987)
- 102) 栗山 旭: 木材の炭化過程に関する研究, *林試研報*, **304**, 7-76, (1979)
- 103) 阿部房子: 木酢液のフェノール成分について, 第6回木材学会大会講演要旨集, 61-63, (1958)
- 104) 阿部房子・岸本定吉: すみがま木酢液のフェノール成分について, *木材誌*, **5**, 41-44, (1959)
- 105) SCHLEEDE, D.: Zur Papierchromatographische Trennung von einfachen Phenolen, *Brennstoffchemie*, **36**, 78, (1955)
- 106) RILEY, R.F.: Paper partition chromatography of some simple phenols, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5782, (1950)
- 107) HOSSFELD, R.L.: Paper partition chromatography of simple phenols, *ibid*, **73**, 852, (1951)
- 108) CHANG, W.H., R.L. HOSSFELD and W.M. SANDSTROM: Identification of phenols by paper partition chromatography, *ibid*, **74**, 5766, (1952)
- 109) BARTON, G.M., R.S. EVANS and J.A.F. GARDNER: Paper chromatography of phenolic substances, *Nature*, **170**, 249, (1952)
- 110) Kirk-Othmer: *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 10, Interscience Publishers, N.Y. p. 311, (1953)
- 111) SWEENEY, T.R. and J.D. BULTMAN: Separation of phenols by partition chromatography, *Anal. Chem.*, **25**, 1358, (1953)
- 112) ZAHNER, R.J. and W.B. SWANN: Chromatographic separation of phenol from cresylic acids, *ibid*, **23**, 1093, (1951)
- 113) *Organic Syntheses*, **33**, 17, (1953)
- 114) 阿部房子: 市販木炭の破碎性, *木材誌*, **8**, 68-72, (1962)
- 115) 阿部房子: 市販木炭の破碎性について, *林試研報*, **135**, 53-72, (1962)
- 116) 今泉常正: 選炭教室; フルイ分け (その1), *選炭*, **7**, 254, (1957)
- 117) 赤尾孝太郎・佐藤金一・大塚一雄: 石炭の粉化性と着火温度との関係, *日本鉱業会誌*, **75**, 853, (1959)
- 118) CLYDE, O. Kr., J.M. DALLAVALLE: "Fine Particle Measurement" Macmillan Co. N.Y. p. 31, (1959)
- 119) HERDAN, G.: "Small Particle Statistics" Elsevier Publishing Co., Amsterdam, p. 121-124, (1953)
- 120) 森 芳郎: 新化学工学講座IV-1, "粉体工学" 日刊工業新聞社, p. 15, (1958)
- 121) 化学工業社: 化学工業臨時増刊, "工場操作, 粉碎編", p. 2, (1960)
- 122) 今泉常正: クラッシュの性能評価について, *石灰石*, **25**, 2, (1953)

- 123) 岸本定吉・阿部房子：市販木炭の比表面積，木材誌，**10**，120～122，(1964)
- 124) 管 孝男：ガス吸着による粉末表面積の測定，化学と工業，**3**，387，(1950)
- 125) 慶伊富長：“吸着”，共立出版，p. 95，(1965)
- 126) KODERA, K. and Y.ONISHI：The molecular cross-sectional areas for the determination of specific areas of solids, I. Carbon black, The Bulletin of the Chemical Soc., Japan **32**, 357, (1959)
- 127) 川名善男・佐藤睦郎：コークスシリーズ，**5**，92，日刊工業新聞社，p. 92，(1956)
- 128) 阿部房子・岸本定吉・雲林院源治：木炭の研究（第 11 報）木炭の反応性，木材誌，**6**，188～194，(1960)
- 129) 阿部房子：市販木炭の反応性について，林試研報，**126**，116～124，(1960)
- 130) GLUBRAZEN, E.A. and K.F. ANDREW：Reaction of artificial graphite—Kinetics of oxidation of artificial graphite at temperatures of 425° to 575°C and pressures of 0.15 to 9.8 cm of mercury of oxygen, I.E.C., **44**, 1034, (1949)
- 131) 高木香住・西尾九二雄：コークスの反応性，燃料協会誌，**33**，264，(1954)
- 132) 本田英昌：固体燃料の燃焼性について，同上，**31**，251，(1952)
- 133) 阿部房子：DTA による活性炭の吸着熱の検出—メチレンブルー脱色力との比較，第 23 回木材学会大会講演要旨集，**50**，(1973)
- 134) ハスラー，J.W.：“活性炭；効果的な基礎と実際” 織田 孝，江口良友，共訳，共立出版，p. 281，(1966)
- 135) 中西正城：温度滴定，熱測定，**2**，45～51，(1975)
- 136) 阿部房子：木質ペレット燃料，木材誌，**31**，697～698，(1985)
- 137) 阿部房子：木質ペレット燃料の吸湿・圧縮および粉化性試験，第 36 回木材学会講演要旨集，**364**，(1986)

The Thermochemical Study of Forest Biomass

Fusako ABE⁽¹⁾

Summary

Since the 1970s oil shock, many research projects have been underway throughout the world to investigate the conversion of renewable biomass into energy or synthetic fuels. Among them, the thermochemical conversion of forest biomass has been considered to be one of the most promising ways of finding alternative energy resources, there is no doubt that petroleum resources are limited. It is therefore quite important to gather as much knowledge as possible on the utilization of forest biomass and to pass it on to the next generation.

In the introduction (chapter I) of this report, the severe energy situation of Japan is mentioned. It is emphasized that a concerning the better understanding and a fresh approach is needed the acquisition of energy from forest biomass, a procedure carried out since prehistoric times. Activities of energy silviculture, carried out in various countries for the purpose of securing energy resources without consuming existing forest resources, are also reported.

In chapter II, the thermochemical properties of forest biomass are discussed. The specific gravity, calorific value, proximate analysis, thermal analysis and elemental analysis have been done on 40 fast-grown trees and some other broad-leaved trees. These analytical data provide basic ideas on how to use forest biomass by means of either direct combustion or thermal conversions such as carbonization, gasification, liquefaction and so on. Systematic research on forest biomass in this field is not as advanced as similar research on fossil fuels such as coal and petroleum. The specific gravity, which is one of the most important factors of fuels, was measured on wood discs with 16 mm thick prepared by cutting them off from log samples for carbonization tests in the laboratory by means of the water substitution method. At the same time the determination was carried out through field work, weighing the logs of the same samples and measuring the size of them. By comparing both the results of the laboratory and field measurements, it is understood that satisfactory values of specific gravity can be obtained by field measurement, and this fact suggests that field measurement is more profitable than the time consuming laboratory method.

The annual growth of wood volume was calculated based on the specific gravity measured in the field and pre-surveyed data such as DBH, tree height and age of sample trees. An approach was made toward the definition of fast-grown trees with their calculated annual growth.

Calorific value is also one of the most important factors of fuels. The bark ratio and calorific value of the above mentioned 40 fast-grown trees and some other broad-leaved trees were measured. The average calorific value was found to be 4700 cal/g (oven dry

Received November 11, 1987

(1) Forest Products Chemistry Division

basis). There were extremely few differences among different species. The calorific value of Japanese conifers was also measured, since there were few data on them. The correlation between the calorific value and chemical constituents was investigated on Japanese conifers. It was found that the chemical component which considerably affected the calorific value was ethanol-benzene extract.

A proximate analysis provides very important data on bark and wood when they are to be used as fuels. However a little data could be found, therefore, proximate analysis together with thermal analysis was conducted on fast-grown and other broad-leaved tree samples mentioned above.

The chemical constituents of bark are widely versatile. Consequently, its elementary composition tends to be considered versatile. However, the difference of the elemental compositions among species was much smaller than that had been expected. It was also confirmed that the elemental composition of bark is almost the same as that of wood; C: 50%, H: 6%, O: 44% (dry, ash free basis). A regression analysis was carried out between the obtained elemental analysis data and the calorific values, and it was found that the calorific value is estimable from the elemental composition of bark. Dulong's equation, which has been generally used for estimating the calorific value of solid fuels from their elemental composition, was investigated. Unlike with coal, this equation was not compatible in the case of bark. So an equation for correction was proposed and good compatibility was obtained.

Pyrolysis and carbonization are the major thermochemical conversion processes of forest biomass. These two processes are focused in chapter III. Pyrolysis process of forest biomass is studied through differential thermal analysis, thermogravimetry and thermal dilatometry of wood and its components. Wood carbonization tests of the above mentioned 40 fast-grown and other broad-leaved trees were carried out 3 times using an outdoor concrete block kiln. The yields and development of the carbonization process are described and the theoretical aspects on the carbonization are discussed.

The phenolic components of pyrolignous liquor which have been recently reevaluated as effective components of medicines, were separated and identified. The major components in the low and medium boiling point fractions were guaiacol and 2-methoxy-4-methylphenol. In other fractions phenol, cresols and pyrogallol-1, 3-dimethyl ether were also observed.

The physical and chemical properties of charcoal have been studied and discussed in chapter IV. The fuel properties of charcoal are studied through basic analysis of solid fuel such as proximate analysis, calorific value and so on. The grindability of charcoal is studied since it was one of our concerns in handling (transportation, storage, combustion etc) and processing (briquetting etc) charcoal. Wooden carbon has excellent properties of high reactivity such as reactivity toward O_2 , CO_2 , H_2O and a low impurity content. Where a low ignition point and high combustibility are specially noted, a high reactivity toward CO_2 as well as low impurity contents is utilized for smelting metals. Reactivity toward H_2O is an important property which is utilized for manufacturing activated carbon. The large surface area of charcoal is one of the reasons for its high reactivity to those substances. An easy evaluation method of adsorptivity of activated carbon also the detection of heat of the adsorption with organic solvents was elaborated.

Woody material is generally bulky and contains a lot of moisture which makes it

inconvenient when being handled, either by being directly combusted or used as raw materials of other thermochemical conversion.

To improve these inconvenient properties, densified wooden fuel of a pellet type are now produced in more than 20 factories. Although productivity has been lowered due to the recent low price of oil and the stagnated market, business efforts are gradually bearing fruit and pelletized wood fuel is being used more for boilers in hotels, hospitals, and other public facilities and also for fuel for green house heaters.

However, its history of production is still short and many basic properties have not yet studied. There are few also data for the standardization of the quality of the product. To cope with this, in chapter VI, the physical and chemical properties and combustibility of pelletizing wood fuel are studied. It was found that pelletized wood fuel was easily handled and that it was efficient enough to be heated in the burning test which was carried out with an automatic fuel supply stove used in a house or in an office.

This paper entitled, "The Thermochemical Study of Forest Biomass" deals with the significance and the characteristics of forest biomass. Forest biomass is produced in more quantity than other biomass resources and its utility value is high. It is clean and renewable in combustion. The author hopes that this paper will contribute toward establishing systematic theories on forest biomass.