

学位論文要旨

氏名

ワラチット パヨム

題目

草本系バイオマスの多面的な資源利用に関する研究
(Development on Multifunctional Usages for Straw and Grass as Biomass Resources)

バイオマスは、環境負荷を低減するために有効なエネルギー資源と考えられる。本研究においてはバイオマスのエネルギー利用を想定し、化学肥料の投入量を低減したバイオマス資源の生産方法、バイオマスの貯蔵が品質へ及ぼす影響、及びバイオ燃料への変換方法を検討した。材料となるバイオマスは、世界中で広範に存在する稲ワラに着目した。

バイオマスの生産については、メタン発酵消化液を肥料としたイネの栽培技術の構築を目的とし、肥培かんがいを利用した消化液の施肥方法の違いによるイネの肥料利用率について検討を行った。また、収穫後の稲ワラの最適貯蔵条件を解明するために、貯蔵期間及び貯蔵温度が品質へ及ぼす影響を検討した。稲ワラのエネルギー変換特性を把握するために、開放型熱量計を開発し、稲ワラの熱分解における構成要素及び熱分解特性を検討した。更に、これらを基にして急速熱分解法を用いた液体燃料製造技術を検討した。

メタン発酵消化液の肥培かんがい試験として、圃場試験及びポット栽培試験を実施し、必要施肥量となる消化液を1回の灌漑によって施用した場合（一括投入）と、少量多回数で施用（分割投入）した場合とを比較検討した。その結果、分割投入は初期生育から分けつ期までは茎数及び葉色が低く推移するが、出穂期以降は一括投入よりも良好な生育を示し、収穫時におけるイネの窒素吸収量、施肥効率、及び窒素回収率が一括投入よりも向上することが確認された。

稲ワラの貯蔵時における品質は、貯蔵開始から1ヶ月の間に窒素、炭素、及び水分が急激に減少し、その後は安定することが確認された。

開放型熱量計は、計測値の不確かさが $\pm 1.74\%$ を示し、高い信頼性が確保された。爆発熱量計を教師モデルとして開放型熱量計の測定値を比較した結果、燃焼熱量(E_c)、装置表面からの放熱量(E_s)、及び吸収熱量(E_a)の3項を用いた高位発熱量のモデル式を以下の通り構築した。このモデルの標準誤差は ± 0.183 となった。

$$\text{HHV (MJ/kg)} = 14.258 + 0.188E_c + 0.026E_s - 0.081E_a$$

更に、稲ワラの貯蔵期間および貯蔵温度を説明変数とした場合の高位発熱量モデル式を以下の通り構築した。

$$\text{HHV (MJ/kg)} = 17007.89 - 9.17t + 0.05T$$

このモデルの決定係数は0.801 (5%有意水準)であった。本モデルから得られた高位発熱量の推定値は爆発熱量計の測定値と一致することから、稲ワラの高位発熱量モデルとして実用性が高いことが確認された。

高温領域における稲ワラの熱分解特性は、示差走査熱量測定及び熱重量分析を用いて明らかにした。その結果、稲ワラの熱分解過程は、乾燥 ($\sim 120^\circ\text{C}$)、吸熱による加熱 ($120\sim 250^\circ\text{C}$)、熱分解 ($250\sim 430^\circ\text{C}$)、炭化物生成 (430°C 以上) の4種類から構成されることが明らかとなった。以上の結果より、熱分解の最高温度は $470\sim 500^\circ\text{C}$ に設定するべきであることが明らかとなった。また、熱分解を維持するために、稲ワラの比熱に対応した高い熱流量を確保することが重要であることが明らかとなった。

学 位 論 文 要 旨	
氏 名	Warachit PHAYOM
題 目	Development on Multifunctional Usages for Straw and Grass as Biomass Resources (草本系バイオマスの多面的な資源利用に関する研究)
<p>Biomass is viewed to be a renewable source to supply larger amounts of useful energy with reduced environmental impacts compared to fossil fuel. To offer the fuel utilization of biomass, this research was investigated from producing biomass using less fossil fuel until developing usages biomass as bio-energy, and emphasized to rice straw as target material which is an abundant biomass.</p> <p>To develop new cultivation method for paddy using digested slurry by the methane fermentation, the effect by the slurry irrigation for the fertilizer usage efficiency of paddy was investigated. The effect of storage condition for harvested rice straw was also discussed. To elucidate heat characteristics of rice straw, Open system calorimetric (OSC) was developed and evaluated degradation factors during pyrolysis. In addition, the technology to produce liquid bio-fuel by fast pyrolysis was evaluated.</p> <p>Two kinds of experiments by slurry irrigation were conducted to confirm the effects of periodic (PDS) and one-time (1DS) application of digested slurry onto wet rice fields; by controlled pot cultivation and actual wet rice field test. Both experiments gave similar results on growth duration and nitrogen (N) utilization efficiency. During the tillering stage, plants by PDS had less stem number and SPAD values than by 1DS, but those parameters increased during the initial panicle stage and were higher than 1DS during the ripening stage. PDS exhibited significantly higher levels of N uptake, agronomic efficiency, and fertilizer N recovery efficiency than 1DS.</p> <p>Effects of storage time and temperature on carbon, nitrogen, ash, and moisture of rice straw were studied. We found storage time and temperature increased, qualities would be rapidly decreased at the first month of storage time.</p> <p>Open system calorimetric (OSC) was developed for estimating heating value. Its uncertainty was $\pm 1.74\%$. By the relationship between measured heating value by bomb calorimeter and OSC, the high heating value model was defined in 3 parameters finally, included combustion output (E_c), surface output (E_s), and gained heat (E_g). Standard error of the model was ± 0.183.</p> $\text{HHV (MJ/kg)} = 14.258 + 0.188E_c + 0.026E_s - 0.081E_g$ <p>By using storage time (t, days) and temperature (T, °C), another HHV model equation was defined as follows:</p> $\text{HHV (MJ/kg)} = 17007.89 - 9.17t + 0.05T$ <p>HHV (kJ/kg) with coefficient of determination was 0.801 and significance level = 0.05. HHV obtained from this relationship agreed well with those obtained using a bomb calorimeter, indicating that this relationship has the potential for use in estimating HHVs of rice straw</p> <p>Basic characteristics and thermal behavior of rice straw during high temperature ambient was studied by TG and DSC. Pyrolysis of rice straw consists of drying (until 120°C), heating by endothermic (120–250°C), degradation and heating (250–430°C) and aggregation of char (over 430°C). These results indicated highest temperature of pyrolysis should be set around 470°C to 500°C. To maintain well degradation, the highest heat flow rate had to be occurred corresponding to the specific heat of sample.</p>	

学位論文審査結果の要旨	
学位申請者 氏 名	ワラチット パヨム
審査委員	主査 佐賀大学 教授 藤田 修二
	副査 佐賀大学 准教授 田中 宗浩
	副査 鹿児島大学 教授 岩崎 浩一
	副査 琉球大学 教授 上野 正実
	副査 佐賀大学 教授 有馬 進
審査協力者	
題 目	Development on Multifunctional Usages for Straw and Grass as Biomass Resources (草本系バイオマスの多面的な資源利用に関する研究)
<p>バイオマスは、環境負荷を低減するために有効な資源であり、その生産から加工において消費されるエネルギーを可能な限り低減し、最終生産物に含まれるエネルギー量を高く保持することが重要である。これらの観点から、バイオマスの栽培～収穫～輸送～貯蔵～加工の各段階で消費されるエネルギー量を把握し、化石燃料の消費を抑えた一連のバイオマス変換システムの構築が強く望まれる。</p> <p>水稻は世界中で栽培され、籾については籾殻発電や固形燃料変換等のエネルギー利用技術が実用化されている。わらは飼料及び敷料、圃場への鋤き込み利用等が確立されているものの、全体的に見ると、その殆どは圃場放置か焼却される現状にあり、大量に賦存する未利用資源となっている。</p> <p>以上の観点から、本研究では広く賦存する草本系バイオマスとして稲わらに着目し、水稻の生産段階におけるエネルギー収支の改善、急速熱分解による液体燃料への変換を目的として研究を実施した。具体的には、肥培かんがい法の導入によるメタン発酵消化液の肥料効果、稲わらの貯蔵条件及び品質変化、開放型熱量モデルの構築と熱分解特性について研究し、以下の成果を得た。</p>	

メタン発酵消化液の肥培かんがい試験として、水稻の圃場試験及びポット栽培試験を実施し、必要施肥量を1度に施用した場合（一括投入）と、少量多回数で施用した場合（分割投入）とを比較検討した。その結果、分割投入はバイオマス生産量が増加し、窒素吸収量、施肥効率、及び窒素回収率が向上することを明らかにした。また、稲わらを貯蔵した場合、貯蔵開始から1ヶ月の間に窒素、炭素、及び水分が急激に減少し、その後は安定することを確認した。

稲わらの熱分解特性を明らかにするために、開放型熱量モデルを構築し、爆発熱量計を教師モデルとして、燃烧熱量(E_c)、装置表面からの放熱量(E_s)、及び吸収熱量(E_g)の3項を用いた高位発熱量のモデル式を次の通り構築した。

$$\text{HHV (MJ/kg)} = 14.258 + 0.188E_c + 0.026E_s - 0.081E_g$$

また、稲ワラの貯蔵期間 (t , 日) および貯蔵温度 (T , °C) を説明変数とした場合の高位発熱量モデル式を次の通り構築した。

$$\text{HHV (MJ/kg)} = 17007.89 - 9.17t + 0.05T$$

本モデルから得られた高位発熱量の推定値は、爆発熱量計の測定値と一致することから、稲ワラの高位発熱量モデルとして適用可能であることが確認された。さらに、高温領域における稲ワラの熱分解は、乾燥 (~120°C)、吸熱による加熱 (120~250°C)、熱分解 (250~430°C)、炭化物生成 (430°C以上) の4種類から構成されることを確認し、稲わらの急速熱分解は470~500°Cが最適であることを明らかにした。以上の条件に基づいて稲わらの急速熱分解を試みた結果、炭化物及び急速熱分解油の生成に成功した。

以上のように、本研究は、稲わらの資源利用を推進するために必要となる基礎的知見と急速熱分解の最適条件を明らかにした。これらの知見は他のバイオマスにも適用可能であることから、今後のバイオマス利用分野に大きく貢献するものと期待できる。よって、博士（農学）の学位論文として十分な価値を持つと判断した。

最終試験結果の要旨	
学位申請者 氏名	フラチット パヨム
審査委員	主査 佐賀大学 教授 藤田 修二
	副査 佐賀大学 准教授 田中 宗浩
	副査 鹿児島大学 教授 岩崎 浩一
	副査 琉球大学 教授 上野 正実
	副査 佐賀大学 教授 有馬 進
審査協力者	
実施年月日	平成24年 1月21日
試験方法 (該当のものを○で囲むこと。) <input checked="" type="radio"/> 口答・筆答	
<p>主査及び副査は、平成24年1月21日の公開審査会において学位申請者に対して、学位申請論文の内容について説明を求め、関連事項について試問を行った。具体的には別紙のような質疑応答がなされ、いずれも満足のできる回答を得ることができた。</p> <p>以上の結果から、審査委員会は申請者が博士(農学)の学位を受けるに必要な十分の学力ならびに見識を有すると認めた。</p>	

学位申請者 氏 名	ワラチット パヨム
<p>【質問1】 水稲の栽培試験において、水管理方法は水稲の生育に影響を及ぼしたと考えられるか。</p> <p>【回答1】 ポット栽培では常に水深を10cmに維持するように調整し、試験区間に灌漑水の影響が反映されないようにした。圃場試験では、液肥投入のために灌漑水を一時的に落とし、その後、液肥と灌漑水を混合して約3時間かけて投入した。このため、液肥投入作業中の水管理は化学肥料区と異なるが、それ以外は、すべての試験区で同一水系の水を使用して同じ水管理を実施した。従って、試験区間における水管理の違いは、水稲の生育には殆ど影響を及ぼしていないと考えられる。</p> <p>【質問2】 化学肥料と消化液は、肥料成分や肥効特性が異なると考えられるが、どのような方針で施肥設計を行い、施用したのか。</p> <p>【回答2】 化学肥料は水稲用の緩効性肥料（N:P:K=17:14:17）を用い、田植え時に側条施肥を行っている。消化液は窒素濃度が他の成分よりも高いため、窒素を基準にして施肥設計を行い、灌漑水に混合して流し込みによる表面施用を実施した。主要成分として、全窒素 1800～2600mg/l、アンモニア態窒素1500～2000mg/l、全リン800mg/l、カリウム1400～2000mg/l程度であり、今回は消化液自体の肥効特性を確認するために、成分調整は全く行わずに施用した。</p> <p>【質問3】 消化液を一括施用するよりも分割して施用するほうが多くの収量を得られた理由は何か。</p> <p>【回答3】 一括して大量に肥料を施用した場合は、硝化脱窒に曝される肥料濃度が高く、散布後から植物に利用されるまでの時間も長くなる。しかし、分割施用することで硝化脱窒の影響が軽減され、窒素が硝化脱窒で失われる前に植物に吸収利用されるため、肥料利用率が向上し、水稲の収量が向上したと考えられる。</p> <p>【質問4】 開放型熱量モデルを用いた低位発熱量の予測式は構築可能か？</p> <p>【回答4】 高位発熱量から水の蒸発潜熱を除くことで低位発熱量の算出が可能であるため、排気中の水分量をモニターすることによって予測式の構築が可能である。</p> <p>【質問5】 炭化、ガス化、急速熱分解の違いは何か。</p> <p>【回答5】 いずれも無酸素下で有機物を熱分解するための方法として有効である。炭化は400℃程度の温度帯を用い、数日間の加熱を経て炭化物を生成させることを目的とする。凝縮性ガスも大量に発生するため、これらを集めて酸性の液体を得ることも</p>	

可能である。ガス化は700～800℃以上の高い温度帯を用い、数秒程度の熱分解を経て非凝縮性ガスを生成させることを目的とする。残渣として灰分が発生する。急速熱分解は400～600℃の温度帯において1秒以下の迅速な熱分解を行い、凝集性ガスを回収して液体を得ることを目的とする。同時に、非凝集性ガスと炭化物も生成される。

【質問6】開放型熱量モデルはどのように利用できるのか。

【回答6】化学分析が可能な場合は、窒素及び炭素の濃度から高位発熱量の推測が可能である。また、開放型熱量計は簡単に構築できるため、温度及び燃焼ガスの成分に基づいて高位発熱量を算出する方法として利用可能である。また、次のステップとして、急速熱分解のプロセス解析の手段として利用したいと考えている。

【質問7】試料中の水分及び窒素含有率が高位発熱量と正の相関を示しているが、どのような理由が考えられるか。

【回答7】高位発熱量には燃焼で生じる水の蒸発潜熱が含まれているため、燃焼前の試料に含まれる水分が高位発熱量の測定に影響を及ぼした可能性が考えられる。窒素は炭素や水素などの燃焼成分との2次相関を示していると考えられる。

【質問8】熱重量測定(TG)及び示差走査熱量分析(DSC)における水の影響はどのように考察するのか。試料の水分含有率を任意に調整した後、これらの測定を実施することも検討すべきである。

【回答8】今回は急速熱分解の条件を把握するために、試料の水分含有率は未調整のまま測定を実施した。水分含有率を調整した試料を供試することで、水分とそれ以外の成分の熱分解特性が明らかになると考えられるので、今後、是非検討したい。

【質問9】草本系バイオマスは常温貯蔵することが望まれるが、その場合は発酵による成分変化が生じる可能性がある。これは熱分解にどのような影響を及ぼすと考えられるか。

【回答9】発酵による成分変化については、実務上は大きな影響が生じないと考えられる。ただし、貯蔵することによって材料が吸湿せず、理想的には乾燥が進むような方法を検討することが望ましいと考えられる。