
 Review

Biocarbon

Mitsuhiro SAKAWA

(Received February 9, 2007)

バイオカーボン

坂輪 光弘

Presently disposition of biomass resources such as thinning materials of forest and scrap wood have a big problem. We have proposed to use as charcoal by carbonizing these biomass resources. This charcoal must be useful, because of valuation of carbonization cost. Here are shown for a few value-added charcoal from biomass resource. These carbons named "Biocarbon"

1. The charcoal which has a lot of pore, compared with a traditional charcoal is produced from used paper. This charcoal is used for a flowerbed or a seedbed. These flowerbed and seedbed can grow plant and seed without any soil.
2. The high density charcoal is produced from sawdust. This high density charcoal is substituted into coke from coal and used in the Melting Process for waste.
3. The charcoal board is produced from charcoal powder and used as construction materials. The charcoal board can adsorb formaldehyde for a long time. Because we found this adsorbed formaldehyde reacts to formic acid. The fireproof charcoal board is also produced by mixing slaked lime.

Key Words

Charcoal, Carbon, Carbonization, Biomass, Biocarbon

1. はじめに

政府は2002年12月にバイオマス・ニッポン総合戦略を閣議決定した。これは農林水産資源、有機性廃棄物などの生物由来の有機性資源であるバイオマスをエネルギーや製品として総合的に活用し、持続的に発展可能な社会を実現するための戦略を立てようとするものである。この流れでバイオマス関連の多くの研究がなされてきた。例えば、第15回日本エネルギー学会(平成18年)の講演大会のプログラムを見ると、二日間の会議で、3会場で午前、午後講演されている。バイオマスのガス化、熱分解、発電への利用、微生物利用など様々であるが、185件中82件、実に44%がバイオマス関連の発表である。これらの研究の根幹は、未利用資源のバイオマスをいかに有効に利用するかというものであるが、バイオマスを炭素化して利用しようとする研究はまだ数も少ない。

この10年間にわたり、著者らは、バイオマス資源を炭素化して利用する研究を行ってきた。これを著者は“バ

イオカーボン”と名づけた。バイオカーボンには、昔から利用してきた木炭もそのうちの一つであるが、付加価値がないと利用されない。なぜならバイオカーボンを造るには、必ず炭素化過程が入るので、この処理コスト以上の付加価値製品を造ることが前提となる。

バイオカーボンは、利用されて初めて価値がでる。バイオマスは未利用の資源であるが、利用されないと単なる廃棄物となる。例えば、間伐材の利用は多くのところで検討されているが、付加価値製品を造らなければ、間伐の費用もです、現実には作業を行うことができない。重要なのは、如何に付加価値の有るカーボンを造るかである。こうしてはじめて経済的なサイクルの中で、バイオマス資源のリサイクルが可能となる。

ここでは、著者らが行ってきた付加価値を有する炭の製造について述べてみたい。平たく言えば、買いに来てくれる炭の製造である。

2. 古紙から植物栽培床の製造

2.1 古紙からの炭の製造と特性

容積比で約1:10の古新聞紙と水を家庭用ジューサーで1分間粉碎する。これをざるにあけ、軽く水を搾って紙粘土状にする。この紙粘土を素焼きの鉢に詰め、乾燥後、電気炉で窒素雰囲気下で600℃以上に加熱して炭素化した。

初めはこの方法で炭の鉢を造ることを意図した。炭で造った鉢に土を入れたが、土の重さに耐えるほどの強度が無かったので、炭の鉢は壊れてしまった。これを外に放置していたところ炭の部分に雑草が生えていることを見出した。そこで、全て炭で造ることにして、土を全く使わない炭だけの鉢ができた。

この炭は、木炭と比較して、気孔が圧倒的に多い。Fig. 1は、従来の木炭の気孔と比較したものである。従来の木炭と50kgf/cm²の成形圧、昇温速度10℃/min、最高温度600℃で炭素化した炭の細孔分布を示した。古紙から造った炭はスギ木炭に比べ、数倍の細孔量を有している。細孔分布では、特に1~10μm付近の細孔が多い。

電子顕微鏡で観察してみると古紙が繊維状に絡まって炭素化しているのがわかる。このため、軽量の割にはハンドリングに耐える強度がある。

古紙から造った炭の密度は細孔量に関係する。Fig. 2は生成炭の嵩密度と細孔量の関係を示した。嵩密度は細孔量と反比例することがわかる。細孔量を増大させるにはより低い嵩密度にする必要がある。炭素化前の成形圧と生成炭の嵩密度の関係は比例している。このことから炭素化前の成形圧を低くすれば、嵩密度の低い炭ができることがわかる。植物の生育床としては嵩密度が低いことが望ましいが、ハンドリングに耐える強度も必要である。これらを勘案して、約50kgf/cm²程度の成形圧で造れば良いことがわかった。この成形圧で約0.3g/cm³程度の嵩密度の炭を造ることができる。

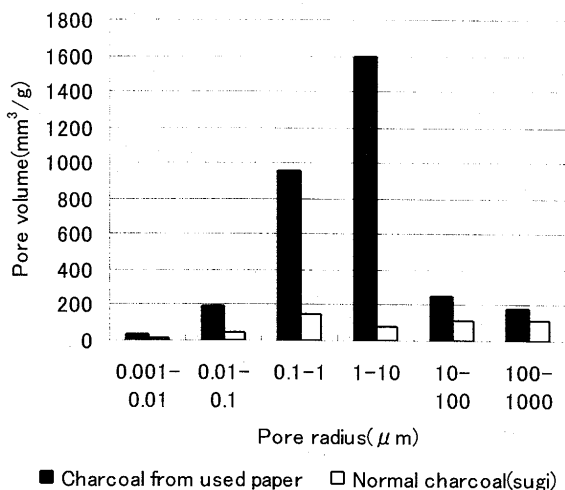


Fig. 1 Pore diameter distribution of charcoals made from used paper and normal charcoal (sugi)

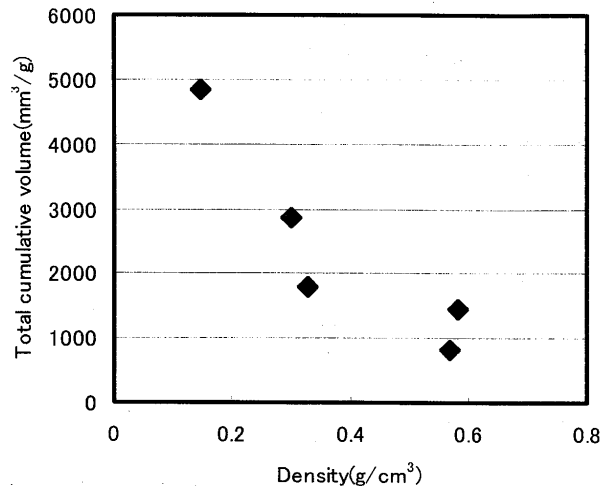


Fig. 2 Relationship between density and cumulative volume

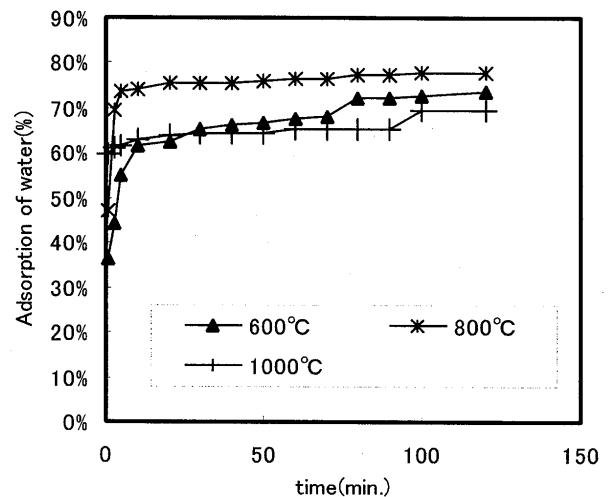


Fig. 3 Water adsorption of charcoal made from used paper

炭の吸水性と植物栄養素の吸着性を調べた。生成した炭で植物を栽培するには、皿状の容器に炭の鉢を置き、水及び水溶性の栄養を添加する必要がある。この時、底から水を吸い上げるのであるが、吸水の程度を調べるため、水に漬けた状態から時間毎に重量増加を測定した (Fig. 3)。その結果、吸水は、10分程度で、飽和に達し、その後の吸水性はごく僅かである。800℃で炭素化したものが最も吸水性が良かった。600℃ではタールなどの疎水性の成分が僅かだが残っていることも考えられる。また、1000℃での炭化では、炭素の結晶化が進み、ミクロ孔が減少し毛細管現象による水の吸い上げが少なくなったのではないかと考えられるがまだ、十分にはわかっていない。

また、水溶性の栄養源を植物の根が吸い上げる際に、炭が栄養素を吸収して、植物に栄養が供給されない問題である。そこで炭の吸着特性が植物を育てる際に必要とされる3大栄養素(窒素・リン酸・カリウム)の供給を阻害しないか検討する実験を行った。硝酸アンモニウム、リン酸二水素化カリウムを1000ppmになるように希釈した

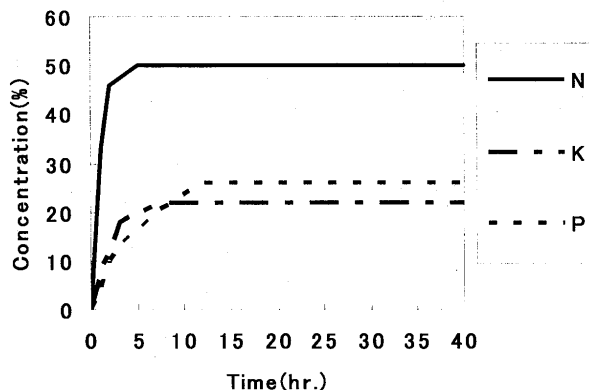


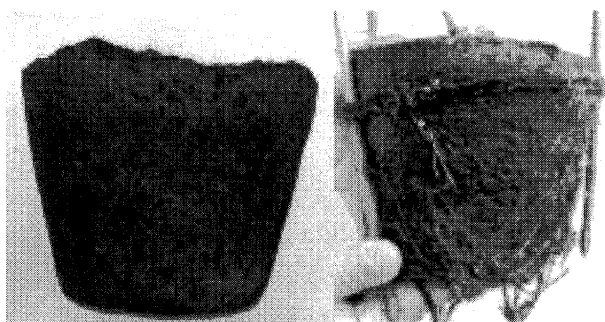
Fig. 4 Absorption of nutritious elements by charcoal

溶液を使用した。この溶液をビーカーに300mlずつ注ぎ、古紙炭片 (1.5 × 3.5 × 4.0cm) を一つずつ加えた。次にビーカーから所定の時間毎に溶液を 30ml ずつ分取して、それぞれ JIS K 0102-43.2.1, JIS K 0102-46, JIS K 0102-49 に準じ濃度を測定し、時間に対する炭素片の吸収による吸着率を求めた。Fig. 4 に古紙炭の栄養素の吸着率を示した。その結果、3 栄養素とも何れも直ぐに飽和し、それ以上の炭による吸着は見られない。すなわち炭の鉢では、栄養素は炭にも吸着されるが、直ぐに飽和に達し、植物にも十分行き渡ることが推定できる。少量の栄養素では、炭の吸着の方が勝ることも考えられるが、十分栄養素を与えれば問題はないことがわかる。むしろ養分を過剰に与えた場合、炭の栄養素吸着による緩和作用が働くことも考えられる。

2.2 植物の生育

生成した鉢状の炭に竹べらなどで穴をあけ、植物の種 (アサガオ (*Ipomoea nil*) または苗 (サボテン (*Rebutia wessneriana*), クロマツ (*Pinus thunbergii*), ハイビスカス (*Hibiscus vosasinensis*)) を移植した。炭の鉢を水に浸した皿状の器の上に置き、適時水を補給した。また適宜養分を皿の水に加えることで植物の生育を行った。

Photo 1 に古紙から造った炭の鉢にアサガオ (*Ipomoea nil*) を生育させたときの写真を示す。炭の鉢にアサガオ



Before

After

Photo 1. Roots growing through the charcoal

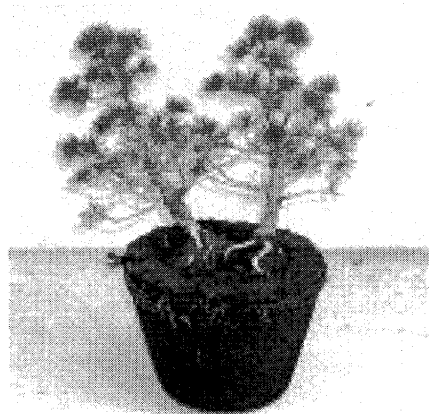


Photo 2 Growing of Pine tree planted in the charcoal

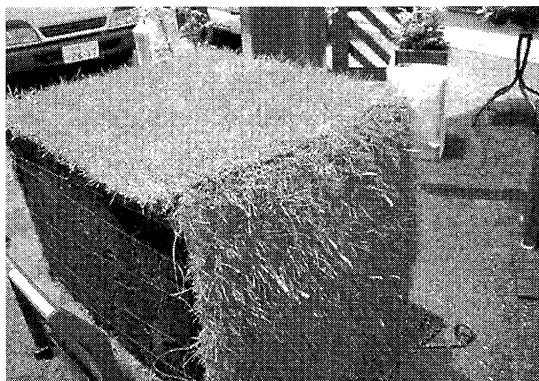
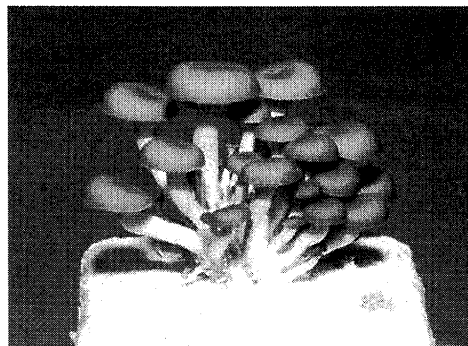
Photo 3 Grass planted in the charcoal with 1m³

Photo 4 Mushroom planted in the charcoal

の種を5月に蒔き、花が充分咲いた7月の根の状態を右側の写真に示す。植物の根が炭を突き破って生育していることが分かる。ここで植物が、古紙から造った炭に生育するのは、一つには、細孔量が非常に多いことが原因であると考えた。古紙炭素化物には特に1~10 μ m付近の細孔が集中している。植物の根毛は約10 μ mと報告されているので根毛が十分に入り込めるスペースがある¹⁾。古紙炭素化物は繊維と繊維が絡み合い1 μ m以上の細孔を多く有しているため、根が全体に張り巡ることができると考えた。

Photo 2は炭の鉢にクロマツ (*Pinus thunbergii*) を移植したものである。移植後2ヵ月後の写真であるが、充分活着していることがわかる。この炭の栽培床は、土より

遙かに軽量のためビルの屋上やベランダの緑化に使用できる。Photo 3 は2000年淡路島で開催された花の国際博覧会に出展した1 m³の古紙から造った炭に芝を植えたものである。また、水耕栽培用としての利用も考えられる。

また、きのこ類も生育することがわかった。Photo 4 はきのこ類の生育を示した^{2) 3) 4)}。

2.3 結論

古紙を炭素化し、土を全く使わない植物栽培床として利用できることがわかった。

この炭の細孔径は通常の木炭より十分大きく、1 μm以上の細孔量は、炭素化前の圧密に比例する。

植物の栄養素は、水溶性にして炭の底部に皿などを置き、そこから供給すれば植物が十分生育することがわかった。

この栽培床は、軽量であるので屋上やベランダの緑化などヒートアイランド現象の抑制の可能性もある。

本研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構“平成11年度 地域コンソーシアム研究開発事業”の中のベンチャー企業支援型地域コンソーシアム研究開発(中小企業創造基盤型)の補助金で行った。

3. 木質系資源から高密度炭の製造

上記の土の植物栽培床は、如何に気孔を多くするかであったが、ここでは、高密度な炭を製造して利用しようとするものである。

具体的には、おが屑から高密度炭を安価に製造し、直接熔融方式のゴミ処理炉⁵⁾で使われるコークスの代替に使えないか考えたのが出発点である。

まず、石炭から造られるコークスに近い品質の炭を製造するには、強度が必要である。強度の高い炭の代表である備長炭は、ウバメガシという高密度の原料から造られている。そこで、おが屑から高密度の成形物を大量に造る方法を検討した。次に得られた高密度材を経済的に炭素化して、高密度炭を造ることのできる炭素化炉を検討した。

ここでは、押し出し成形方式によるおが屑から高密度材を製造する装置の開発⁶⁾とこの高密度材から炭素化過程で発生する排ガスを燃料とする新しい炭素化炉⁷⁾を開発した。

3.1 押し出し成形法によるおが屑から高密度材の製造

おが屑から高密度材を造るには、加熱下で圧力をかけて成型する方法⁶⁾がある。そこで、小型のホットプレス機を用いて、最適な成型方法を調べた。次に大型の成型機を使って、大量に高密度材を作る条件を検討した。

3.1.1 小型ホットプレスによる実験

原料として、おが屑、籾殻、樹皮(バーク)を用いた。原料を0.3mm以下に粉碎し、4gを円柱(径3cm、高さ5cm)の成型金型に詰め、ホットプレス(最高温度200℃、圧力5t、保持時間5分)で成型した。原料の水分量は、0%のものを用いた。成型後の密度と炭素化(800℃)後の密度の測定を行った。また、おが屑と籾殻、バークの混合試料についても同様の実験を行った。

また、炭素化時の膨張収縮測定(Mac Science社製)も行った。

得られた高密度材の密度をPhoto 5に示す。さらに得られた高密度材を800℃、窒素雰囲気下で炭素化した結果も合わせてPhoto 5に示した。その結果、ホットプレスによる高密度材の製造は何れの試料でも可能であることがわかった。しかし、炭素化後では、おが屑以外十分な密度が得られていない。この理由は、炭素化時の収縮の程度による。Fig. 5に膨張収縮計による炭素化時の収縮量を測定した結果を示す。おが屑以外は、十分な収縮を示していない。このことから、炭素化前では、十分高密度であっても、炭素化後では密度が上がらない。この理由については、特にリグニンが影響していると考えられる。また、おが屑に樹皮や籾殻などを混合して、高密度材を造り、炭素化したときの密度を測定したが、いずれの結果からも、おが屑単独の場合よりも高密度の炭を得ることはできなかった。

以上の理由から、今回の実験では、おが屑のみを用いることにした。

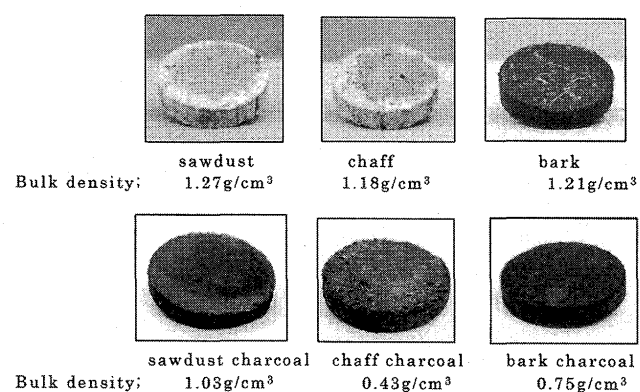


Photo 5 High density materials by hot compressing molding before and after carbonization

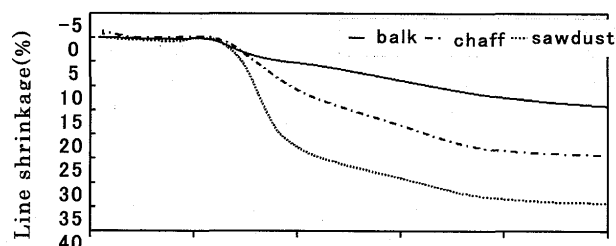


Fig. 5 Line shrinkage during carbonization of bark, chaff and sawdust

3.2 大型押し出し成型機による高密度材の製造装置および操業

おが屑から高密度材を造るための大型の押し出し成型機を製作した。寸法は、Fig. 6に示す。まず、水分量を調整したおが屑を原料ホッパーに入れる。ベルトコンベヤーを回転させて、おが屑を成型機上のホッパーに貯める。成型機の温度が一定になった時、押し出しスクリューを回転させる。初期は、十分温度が安定しないので、ほとんど成型されずに押し出されてくるが、5~10分程度で、成型されてくるようになる。

製材所から得たおが屑の水分量は、天候にもよるが、20%以上あった。そこで大型乾燥機を用いて、水分調整を行い、水分の影響を調べた。現実には、10%以上の水分含有量では、ほとんど運転はできず、むりに押し出しを続けると、上部ホッパーや押し出し方向に水蒸気と共におが屑が飛散して危険であるため、水分含有量は、10%以下で実験を行った。

Fig. 7に原料おが屑の水分含有量と成型物の密度の関係を示した。Table 1には水分含有量と生産速度の関係を示した。この結果、おが屑の水分含有量が5%以下であれば、高密度材を約100kg/hrの生産速度で長時間運転でき、密度も1.15g/cm³以上にすることができた。しかし、水分含有量が5%以上では、1時間以上の運転で、押し詰まりが生じて、最悪では、上部ホッパーから水蒸気と共におが屑が噴出するか、押し出し方向に水蒸気とともに成型物が噴射することもあった。Photo 6は、原料水分含有

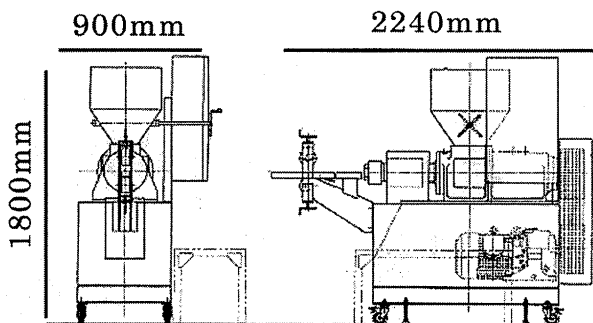


Fig. 6 Extruding machine of hot forming for high density wood material

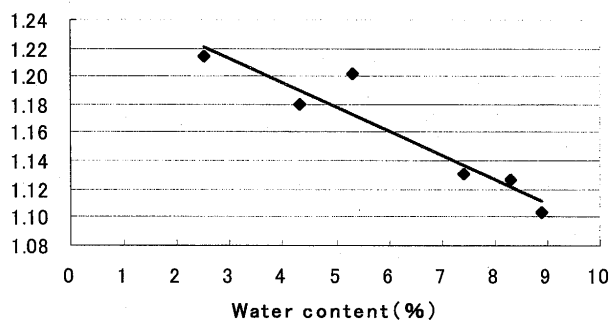


Fig. 7 Relationship between water content of sawdust and bulk density of the material

Table 1 Water content influences productivity and bulk density

Water content	Productivity	Bulk density
4.3%	95.4 kg/h	1.18 g/cm ³
7.4%	61.8 kg/h	1.13 g/cm ³
8.3%	61.2 kg/h	1.13 g/cm ³
8.9%	57.6 kg/h	1.10 g/cm ³

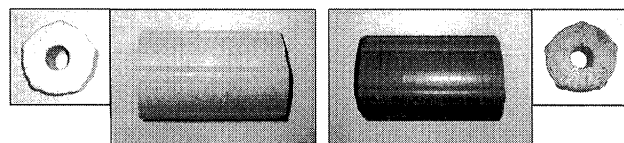


Photo 6 Materials after hot forming by the extruding machine

量による成型物を示した。水分が5%以下であれば、緻密な成型材が得られることがわかる。

以上の結果から原料おが屑の水分含有量は5%以下にすることが安定に大量に高密度材を造るための条件であることがわかった。

3.3 経済的な炭素化炉の開発

3.3.1 木材の炭素化中での発生ガスと熱収支

Fig. 8に小型電気炉で木材チップ(1g)を炭素化(昇温速度10°C/min, 800°Cまで)したときの発生ガス分析の結果を示す。水素、一酸化炭素、メタン等の可燃性ガスが発生している。このガスに空気を混合することで、木材を炭素化できないか検討した。原料のおが屑成形物から生成する炭の量を25%、ガスを23%、木酢液と水をそれぞれ、28%、24%と仮定したとき、炭素化に必要な熱収支の発生熱と出熱の計算を行った。炉体放散熱を25%と仮定すると入熱(炭素化時のガス燃焼熱)が出熱(炭素化に必要な熱)よりやや大きいことから補助燃料なしで炭素化できる可能性が示された。

この値を元に炭素化中に発生するガスを空気と混合させ、燃焼させて、炭素化する炉を開発した。炉内を2重

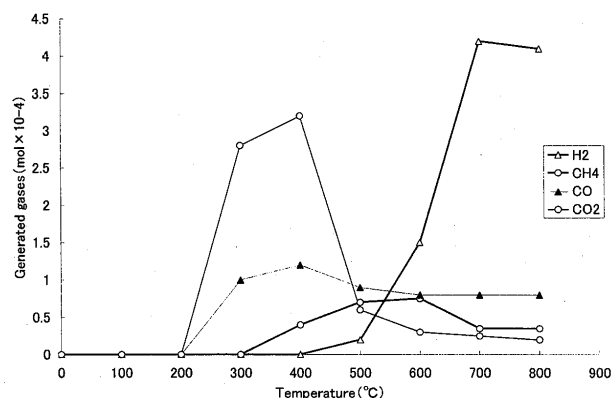


Fig. 8 Components of generated gas during carbonization

にし、燃焼排ガスが炉の2重間の煙道を通して、炉内を暖めながら煙突に出て行く炉を設計した。Fig. 9は、炉の模式図である。炭素化室の内容積は、 $1 \times 1 \times 1$ mである。

炉には、内部炭素化室に上下2箇所と、東西2箇所、計4本の熱電対が装てんされている。また、炭素化室外部の煙道内に南北2箇所と天井に熱電対を設置し、併せて、10本の熱電対を挿入した。

炉は東西2箇所に横開きのドアがついている。上部には直径50cmの丸蓋を有している。

まず、炉内の側壁ドアを開けて、廃材などを詰める。火をつけたら即座にドアを閉める。炉内の温度を見ながら燃焼を続ける。燃焼程度を確認しながら、適宜廃材を炉上部の丸蓋を開けて投入する。設定温度に達すると炉壁のドアを開けて、燃焼灰をかきだした後、あらかじめ鉄製の箱 ($0.9 \times 0.9 \times 0.9$ m) に詰めておいた高密度材をクレーンを用いて炉内に挿入する。即座にドアを閉め、炭素化を始める。

温度の調節は、東西2箇所ずつ、計4箇所設けた空気口と南北2箇所の煙道の空気口の開口面積の調整で行った。

炭素化の終了は炉内温度と排ガスの温度を見て決める。終了時に炉壁ドアを開け、クレーンを用いて取り出す (Photo 7)。冷却は、2通り行った。水をかけての冷却と試料箱に鉄製の蓋を被せ、周囲を粘土で覆って自然冷却する方法で行い、生成炭に対する冷却方法の影響を調べた。

連続運転では、炭を取り出して、炉内の温度が十分あるうちに予め用意しておいた次の試料箱を挿入することで行った。このように行うことで、初期の予熱以外は、他の熱源を全く使わずに炭素化できる。

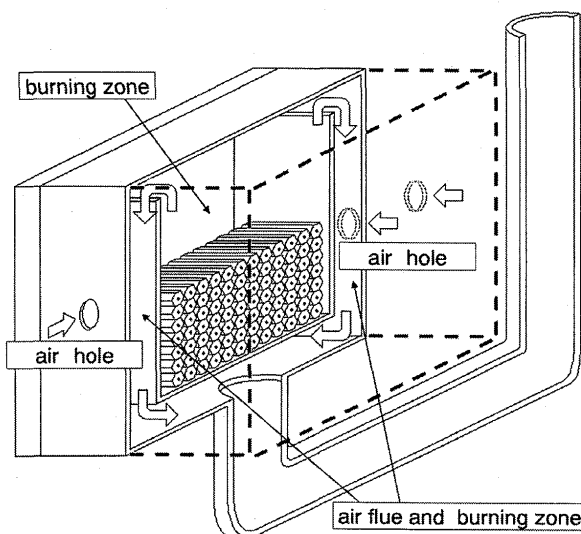


Fig. 9 Carbonization furnace by combustion of waste gases during carbonization

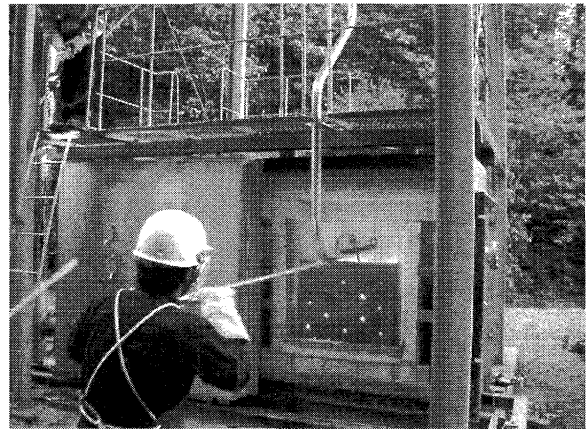


Photo 7 Charcoal is taken out of the furnace

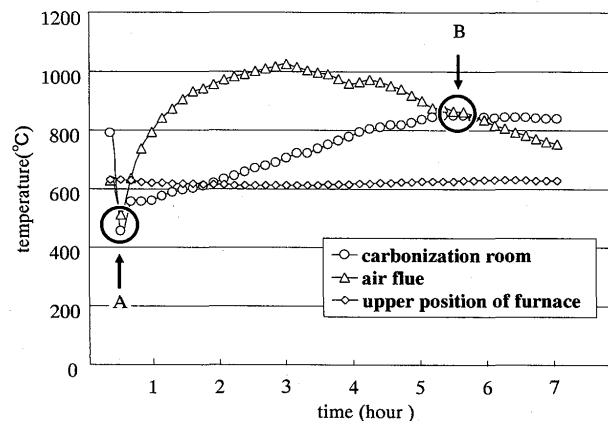


Fig. 10 Temperature distribution of the furnace
A; Inserted sample, B; Exhausted gas almost finish

3.3.2 炭素化炉の操業結果

炉内温度分布の一例を Fig. 10 に示す。炭素化室が約 800°C を超えたところで、炉ドアを開けて試料 (200kg) を挿入する。炭化室内の温度が急激に低下するが (A 点)、徐々に回復する。煙道の温度より室内の温度が高くなった時点 (B 点) で、排ガスがほぼ発生し終わったと判定した。その後の時間を置き時間とした。ここでは、試料挿入が約 5 時間半でほぼ発生ガスが終了と判定した。置き時間を約 1 時間半取り、7 時間で炭素化終了とした。

取り出し後、鉄の蓋を被せて徐冷した (約 24 時間放置)。一部のサンプルは、サンプル箱から取り出し、水をかけて急冷した。その結果徐冷した炭の密度は 0.9 g/cm^3 程度あるが、急冷では 0.7 g/cm^3 の密度であった。急冷したサンプルには目に見える亀裂も多い。これは、急冷によるひずみによるものと考えられる。

3.4 結論

押し出し成形法でおが屑から高密度材を 1 時間に 100kg 程度連続的に製造することができた。この方法で高密度材を得るには、おが屑の水分含有量を 5% 以下にする必要がある。この高密度材を経済的に大量に炭素化する方法として、炭素化時の排ガスを熱源とする炭素化

炉を開発した。この炉で連続的に炭素化できることを実証した。

本研究の一部は、平成16年度の(独)農業・生物系特定産業技術研究機構からの基金で研究を行った。

4. 建設資材用炭のボードの開発

4.1 ホルムアルデヒドの吸着性

炭は調湿効果があり、空気の浄化に使われることは知られている。そこで炭のボードを造り、建築資材として利用する試みを行った。このことで室内の快適環境が保たれることが考えられる。特に家具などの接着剤に使われるホルムアルデヒドを吸着することも予想できる。炭みや株式会社は、炭の粉と海草などの天然バインダーを混ぜて、1 m×1 mの炭のボードを開発した。施工例をPhoto 8に示す。このボードは、強度も十分ある。

この炭のボードのホルムアルデヒドの吸着性を調べたものが、Fig. 11である⁸⁾。Fig. 11から吸着速度定数は単純にホルムアルデヒドの濃度に比例するのではなく、濃度の1.6乗に比例する。このことは、炭の気孔分布や気孔径などが影響して、単純な物理吸着だけでないことを示している。さらに吸着したホルムアルデヒドが蟻酸に変化することを見出した⁸⁾。このことから炭のボードは、半永久的にホルムアルデヒドを吸着し続けることも予想さ

れる。

4.2 不燃性

公共施設に使うには、不燃の認定を受ける必要がある。消石灰と炭の粉を混合して、成形して炭のボードを造り、炭酸ガスによる炭酸化反応で炭酸カルシウムと炭の混合ボードを造った。このボードは炭酸塩ボンドによって強度が得られるので接着剤は全く必要ない。消石灰の配合量を変えることで、不燃の認可が取れる可能性を示した⁹⁾。このことで、商業施設などの大規模な利用が見込める。無論、ホルムアルデヒドなどの吸着能もあることを確かめている。

4.3 結論

炭のボードを造り、環境保全用の建設資材に利用することを考えた。このボードはホルムアルデヒドを吸着し、かつ吸着後蟻酸に変化することを見出した。さらに消石灰を混合して、炭酸化することで不燃の認可を取る可能性を見出した。

文献: References

- 1) 山崎和紀, 小笠原大介, 今西隆男, 坂輪光弘, 古紙の炭化と生成炭のキャラクタリゼーション, 炭素, 211, 4-9(2004)
- 2) 今西隆男, 安江博明, 坂輪光弘, 古紙から造った炭でのヒラタケ栽培, 日本応用きのこ学会誌, 11(4), 65-171(2003)
- 3) 今西隆男, 安江博明, 坂輪光弘, 古紙から造った炭の特性とそれを用いた担子菌類の成長特性, 炭素, 200, 249-254(2003)
- 4) T. Imanishi, M. Sakawa, Utilization of charcoal made from used paper as a basidiomycetes medium, An International Conference on Carbon, Beijing, 43(2003)
- 5) 芝池秀治, 高宮健, 星沢康介, 加藤也寸彦, 田中宏和, 小谷和彦, 西猛, 高田純一, 新日鉄技報, 382, 21(2005)
- 6) 稲田将人, 武内菜保, 糸林康行, 眞邊照展, 坂輪光弘, 連続押し出し成型法による木屑から高密度材の製造, 第32回炭素材料学会年会要旨集, 456-457(2005)
- 7) 吉良拓人, 栗山奈都, 眞邊照展, 坂輪光弘, 排ガスを利用した新しい炭素化炉で製造した木炭の特性, 第32回炭素材料学会年会要旨集, 440-441(2005)
- 8) 赤城ゆきえ, 眞邊照展, 坂輪光弘, 天野一, 炭のボードのホルムアルデヒド吸着特性と建設資材への応用, 第15回日本エネルギー学会大会講演要旨集, 379-380(2006)
- 9) 古谷宣尊, 眞邊照展, 坂輪光弘, 天野一, 河野敏夫, 炭のボードの難燃性向上, 第15回日本エネルギー学会大会講演要旨集, 243-244(2006)

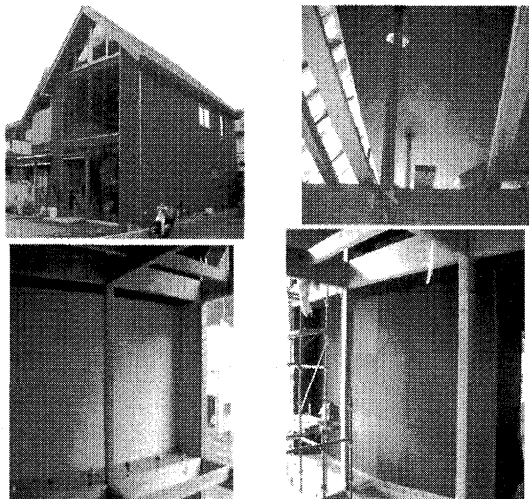


Photo 8 An example of construction with charcoal board

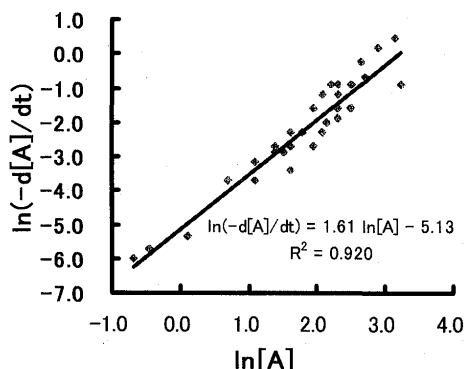


Fig. 11 Adsorption rate of formaldehyde in the charcoal board