

(論文)

スギ木炭の空隙構造に及ぼす炭化時の温度、酸素濃度、温度保持時間の影響

鹿野 厚子

Effects of temperature, oxygen concentration, and temperature maintenance time in carbonization process on pore structure of charcoal from Sugi (*Cryptomeria japonica*) wood

Kouko KANO

要 旨

炭化時の温度、温度保持時間及び酸素濃度がスギ木炭の空隙形成に及ぼす影響を解析した。細孔分布の測定は窒素吸着法を用い、比表面積の測定はガス吸着量の厚さから表面積を計算するt法を用いた。炭化温度、酸素濃度の増加に伴い収率は減少するが炭化物の比表面積は増加し、酸素濃度0%、炭化温度600℃以上もしくは酸素濃度0.5～3%、炭化温度500℃以上で形成される空隙の60～90%はマイクロポアであった。これらのことから、木炭の空隙構造は炭化時の温度、酸素濃度条件によるマイクロポア形成の度合いにより変化することが明らかとなった。

The effects of temperature, temperature maintenance time, and oxygen concentration in carbonization process on pore formation of charcoal from Sugi (*Cryptomeria japonica*) was analyzed. The measurement of pore size distribution used N₂-gas adsorption method, and the Analysis of surface area used t-method that surface area was calculated from thickness of N₂-gas adsorption. Yields of charcoal decreased with the increase in carbonization temperature and oxygen concentration but surface area of carbide increased, 60～90% of pore formed at the O₂ concentration of 0%, carbonization temperature of 600℃ or more, or O₂ concentration 0.5～3%, and carbonization temperature of 500℃ or more was micro-pore. From the above results, it is assumed that the pore structure of charcoal was changed with the formation degrees of micro-pore caused by temperature and temperature oxygen concentration in carbonization process.

キーワード：スギ、木炭、空隙構造、t法、マイクロポア

目 次

緒 言 2 1 実験方法 2 1.1 炭化方法 2 1.2 空隙構造の解析 2 2 結果と考察 2 2.1 炭化温度、酸素濃度、温度保持時間が木炭の収率へ及ぼす影響 2 2.2 炭化温度、酸素濃度が木炭の空隙形成に及ぼす影響 3 2.2.1 窒素吸着等温線による解析 3	2.2.2 比表面積による解析 3 2.2.3 マイクロポア面積率による解析 4 2.3 温度保持時間と炭化温度、酸素濃度が木炭の空隙形成に及ぼす影響 4 2.3.1 比表面積による解析 4 2.3.2 マイクロポア面積率による解析 5 ま と め 5 謝 辞 5 引用文献 5
--	--

緒 言

岩手県の年間木炭生産量は約5700トンであり、日本全国の生産量の40%を占める¹⁾。木炭の用途は主として燃料用であるが、木炭の多孔性による吸着能を期待し、脱臭、水質浄化および床下調湿などに用いられている。木炭の吸着能力のうち、物理吸着は空隙構造、特に微小な細孔(マイクロポア:細孔半径0.64-1.0nm)分布に影響を受けることが知られている²⁾。吸着に寄与するマイクロポアを増加させるため、活性炭では工業的に製炭を行い、製造工程中に水蒸気や二酸化炭素を用いた賦活処理が組み込まれている。しかし、岩手県内の土窯を用いた製炭では、新たな設備投資を伴う工業的な賦活処理を行うことはコスト的に困難な状況にある。

従来の炭窯を用いた製炭について、精錬時に空気の流量を調節する工程により空気賦活を行う試みが報告されている。安倍ら³⁾は炭化過程における温度・空気流速・時間・昇温速度などの調製条件が比表面積、平均細孔直径に及ぼす影響について解析を行い、温度と空気流速が比表面積、平均細孔直径へ影響することを報告している。北村⁴⁾らは、炭化温度、雰囲気、炭化時間が木炭の比表面積および細孔径分布に及ぼす影響についてBET法を用いた細孔径分布解析を行い、炭化温度、酸素濃度が細孔表面積と収率の関係を得ている。しかし、これらの報告ではマイクロポア形成に与える調製条件の影響を明らかにしていない。

マイクロポア解析において、吸着ガスの相対圧、吸着量および吸着熱の差から表面積を求めるBET法では、吸着熱が小さく、吸着ガスの分子間の相互作用が無視できなくなるため定量化は困難であるといわれている⁵⁾。

そこで、吸着ガスの相対圧から吸着厚を求め、吸着厚、吸着量から表面積を算出するt法^{6,7)}を用い、スギ木炭の炭化時の温度、雰囲気中の酸素濃度、温度保持時間が空隙構造に及ぼす影響について解析を行った。

1 実験方法

1.1 炭化方法

粒度16-42meshのスギ(*Cryptomeria japonica* D.don)木粉を105℃で全乾して実験に供した。炭化には島津製作所製熱天秤TGA-51Hを使用した。炭化処理は、最初にスギ木粉を約500mg白金セルに入れ、105℃から所定の炭化温度300~1200℃まで10℃/minで昇温した後、所定の炭化時間30~300分まで保持した。炭化中は酸素濃度0、0.5、1、3および10%の窒素ガス(流

速100ml/min)を流し、炭化後も雰囲気気を維持したまま常温まで放冷した。調製条件を表-1に示す。

実験後、炭化前試料の全乾重量(W_0)、炭化後試料(W_c)の重量から収率(%)($Y = W_c / W_0 \times 100$)を算出した。

1.2 空隙構造の解析

窒素ガス吸着等温線の測定はNOVA1200(Quantachrome Co., USA)を用い、液体窒素温度による各木炭試料の窒素吸着等温線を求めた。木炭は測定前に真空下、加熱温度200℃、4時間の処理を行った。その後、各木炭試料の窒素吸着等温線から、t法^{6,7)}を用いて比表面積、細孔径分布、およびマイクロポア面積について解析を行った。また、マイクロポア面積(S_{micro})、比表面積(S_t)からマイクロポア面積率(S_{micro}/S_t)(%)= $S_{micro} / S_t \times 100$)を算出した。

表-1 木炭の調整条件

Table 1 Experimental conditions of pyrolysis.

炭化温度 Pyrolysis temperature (°C)	ガス構成 (窒素気流下の酸素濃度)* Gas composition (Oxygen concentration under a nitrogen air current.)* (O ₂ conc.%)	温度保持時間 Holding time (min)
200-1200	0	60
400-1200	0.5	60
300-1200	1	60
300-1200	3	60
300-800	10	60

500	0	30-300
600	0	30-300
1000	0	30-300

500	1	30-300
600	1	30-300
1000	1	30-180

*窒素ガス: 100ml/min

N₂gas: 100ml/min

2 結果と考察

2.1 炭化温度、酸素濃度、温度保持時間が木炭の収率へ及ぼす影響

図-1に炭化時間60分で炭化した際の、酸素濃度別の炭化温度と木炭の収率の関係を示す。酸素濃度1%以下で炭化した場合、収率は炭化温度300℃から400℃にかけて約36%まで急減し、炭化温度400℃から700℃まで緩慢に減少した。酸素濃度0%のとき炭化温度700℃以上で収率は約25%と一定になったのに対し、酸素1%以下では漸減し、炭化温度1200℃、酸素濃度0.5、1%での収率は21、17%となった。また、酸素濃度が3、10%では、

炭化温度300℃から収率は顕著に減少し1200℃での収率は5%以下となった。このことから、無酸素下での炭化における主体的熱分解は400℃までにほぼ完了し、その後700℃まで残余の熱分解が継続するものの、700℃以上の高温域では熱分解反応がほとんど生じないことを確認した。一方、雰囲気中に酸素が存在する場合の収率は炭化温度よりも酸素濃度の影響を強く受けた。

図-2に温度保持時間と収率の関係を示す。酸素濃度0%の場合、収率は温度保持時間に関わらず一定で、炭化温度500、600、1000℃でそれぞれ30、27、25%の値を示した。一方、酸素濃度1%での収率と温度保持時間は負の相関を示し、温度保持時間30から300分となるときに収率の変化は、炭化温度500℃では31から20%に、炭化温度600℃では27から17%に、炭化温度1000℃では21%から17%となった。これより、500℃以上の炭化温度における熱分解反応は昇温時に終了し、収率の低下は酸素との接触時間に比例して進行することが明らかとなった。

これらのことから、木炭の収率には炭化温度、酸素濃度の要因が強く影響し、収率の低下は酸素との接触時間に比例して進行することがわかり、北村らの報告⁴⁾と同様の結果となった。

2.2 炭化温度、酸素濃度が木炭の空隙形成に及ぼす影響

2.2.1 窒素吸着等温線による解析

図-3に酸素濃度0%下で炭化温度500、600℃、温度保持時間60分で調製された木炭の窒素吸着等温線を示す。吸着等温線の形は、炭化温度500℃ではタイプII（シグモイド型：IUPACの分類による）、炭化温度600℃ではタイプI（ラングミュア型）となった。他の条件、すなわち炭化温度600℃以上、または酸素存在雰囲気下で炭化した試料の吸着等温線は全てタイプIとなった。また、炭化時間を変化させても吸着等温線のタイプの変更はなかった。このことから、酸素濃度0%、炭化温度500℃で調製した木炭と、それ以外の条件で調製した木炭では空隙構造が異なっていることが推測される。

2.2.2 比表面積による解析

図-4に温度保持時間60分で調製した木炭における炭化温度が比表面積（St）へ与える影響を酸素濃度別に示す。酸素濃度0%で調製された木炭のStは炭化温度600℃で約500m²/gとピークを示し、炭化温度の上昇に伴い減少傾向を示した。これに対し、酸素濃度0.5～3%で調製された木炭のStのピークは炭化温度1000℃へシフトし、そのピーク値は酸素濃度が0.5、1、3%と相加するに伴い、749、893、1226m²/gと増加した。しかし、

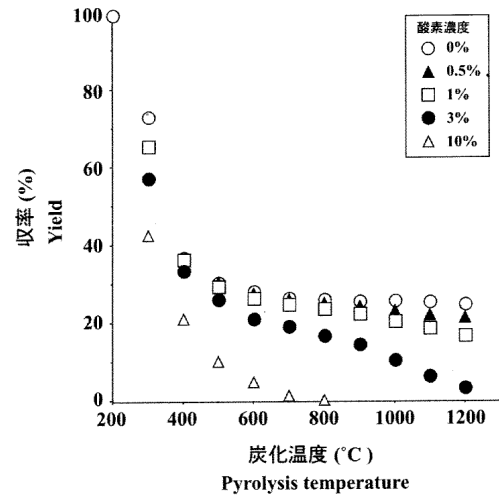


図-1 酸素濃度別の炭化温度と木炭の収率の関係 (温度保持時間60分)

Fig. 1 Relationships between yield of charcoal and pyrolysis temperature.

Note: Holding time 60min.

O₂ concentration (○)0%, (▲)0.5%, (□)1%, (●)3%, (△)10%.

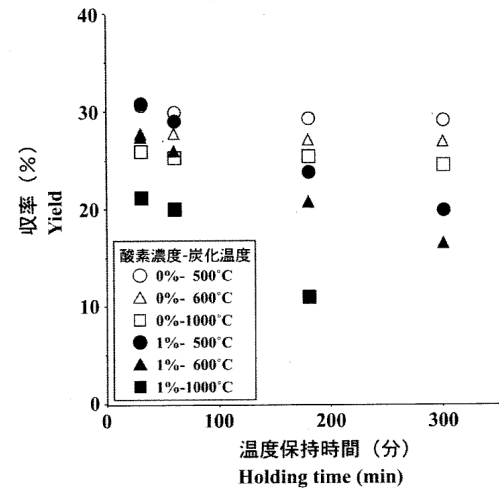


図-2 炭化条件別の温度保持時間と収率の関係

Fig. 2 Relationships between yield of charcoal and holding time.

Note: O₂ concentration and pyrolysis temperature

(○)0%-500°C, (△)0%-600°C, (□)0%-1000°C, (●)1%-500°C, (▲)1%-600°C, (■)1%-1000°C.

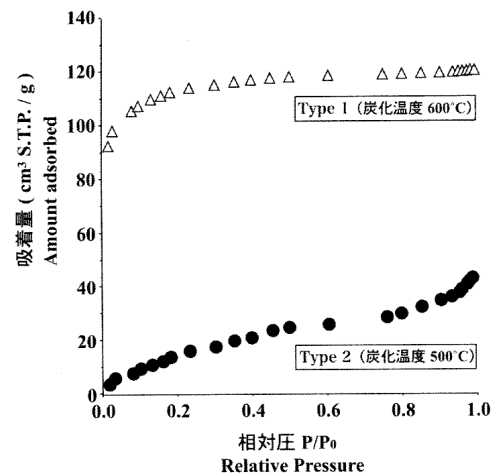


図-3 木炭の窒素吸着等温線

(炭化温度500、600℃、酸素濃度0%、温度保持時間60分)

Fig. 3 N₂ adsorption isotherms of charcoal pyrolysed

at 500°C(●) and 600°C(△).

Note: O₂ concentration 0%. Holding time 60min.

酸素濃度が10%になると St のピークは炭化温度600°C で743 m²/g となった。

北村ら⁴⁾によって、無酸素下では炭化温度600°Cで比表面積が最大となることが報告されており、今回の結果はそれとよく一致する。

これに対し、酸素濃度0.5～3%の炭化による St の増加は活性炭の賦活処理と類似している。安倍ら³⁾は空気賦活によりヒノキ炭を調製した場合、重量減少率の増加とともに比表面積は増加し重量減少率95%以降では比表面積が減少することを報告している。重量減少率を収率に換算すれば今回の結果は同様の傾向を示している。

酸素10%での St の著しい減少は、炭素と酸素の反応が発熱反応であり、酸素の反応速度が非常に大きいため、木炭の空隙表面で局部加熱が発生し、多大なガス化損失が起こったもの⁸⁾と考えられる。

2. 2. 3 マイクロポア面積率による解析

図-5に60分炭化した試料のマイクロポア面積率 (S_{micro}/St) を示す。酸素1%以下のとき、炭化温度400°Cではマイクロポア面積率は0%となったが、炭化温度500°Cでは酸素濃度が0、0.5、1%と増加するに伴い、マイクロポア面積率は0、49、52%と増加した。炭化温度600°C以上の試料では酸素濃度によらずマイクロポア面積率は60～99%となった。また、酸素濃度3、10%では、マイクロポア面積率は条件によらず73～93%と高い割合を示した。条件によってマイクロポア面積率が60～99%と分散するのは炭素分解反応の進行上でマイクロポアの形成・消失が繰り返し行われている⁸⁾と推測される。

このことから、炭化調製条件において無酸素下で炭化温度600°C以上もしくは酸素濃度0.5～10%、炭化温度500°C以上で形成される木炭の空隙は、マイクロポアが主体であることが明らかとなった。

2. 3 温度保持時間と炭化温度、酸素濃度が木炭の空隙形成に及ぼす影響

2. 3. 1 比表面積による解析

図-6に炭化温度、酸素濃度及び温度保持時間が St へ及ぼす影響を示す。酸素濃度0%、炭化温度500°Cの時、温度保持時間が30、60、180、300分と増加すると St は36、65、179、239m²/g と増加したのに対し、酸素濃度1%、炭化温度500°Cの時、St は116、202、449、554m²/g となり、酸素濃度1%、炭化温度1000°Cの時、温度保持時間が30、60、180分と増加すると St は761、893、1260m²/g となり、温度保持時間の増加による St の増加は酸素濃度、炭化温度の影響を強く受けた。

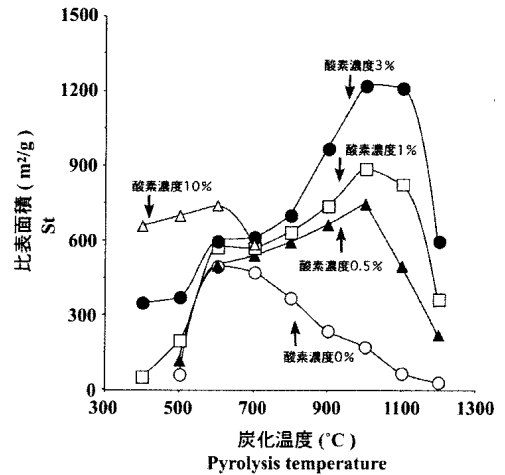


図-4 酸素濃度別の炭化温度と比表面積の関係 (温度保持時間60分)

Fig. 4 Relationships between specific surface area (St) and pyrolysis temperature.

Note: Holding time 60min.

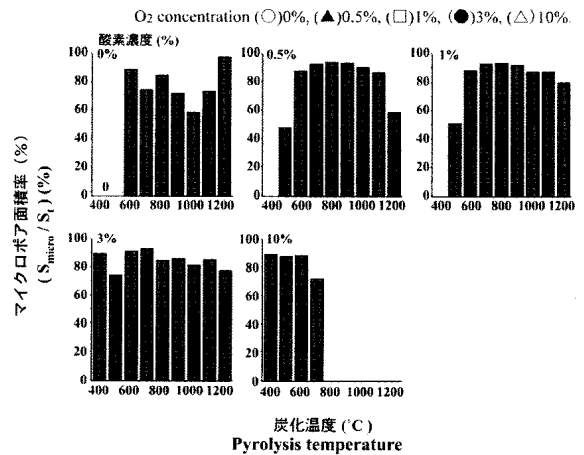


図-5 マイクロポア面積率に及ぼす炭化温度と酸素濃度の影響 (温度保持時間60分)

Fig. 5 Effects of pyrolysis temperature and O₂ concentration on the ratios of S_{micro} to St.

Note: Holding time 60min. The numbers in figure indicate the percentage of the O₂ concentration.

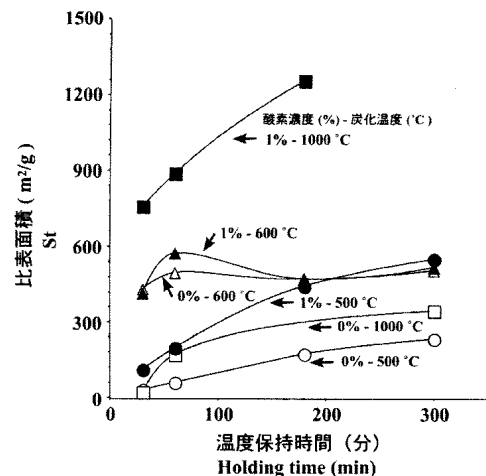


図-6 各条件別の炭化時間と比表面積の関係

Fig. 6 Relationships between specific surface area (St) and holding time.

Note: O₂ concentration and pyrolysis temperature

(○)0%-500°C, (△)0%-600°C, (□)0%-1000°C, (●)1%-500°C, (▲)1%-600°C, (■)1%-1000°C.

酸素0%では、温度保持時間が収率に及ぼす影響がなかったことから、炭化時間の延長に伴うStの増加は、構造の変化に由来するものと推察できる。これに対し酸素1%では収率が低下していることから、酸化反応による空隙の形成によって比表面積が増加したといえる。

2.3.2 マイクロポア面積率による解析

図-7に炭化時間の異なる試料のマイクロポア面積率を示す。酸素濃度0%、炭化温度500℃のときマイクロポア面積率は0%となったのに対し、酸素濃度1%、炭化温度500℃では温度保持時間の増加に伴いマイクロポア面積率が50%から83%まで増加した。炭化温度600℃以上の時、酸素の有無、温度保持時間によらずマイクロポア面積率は60～93%となった。しかし、酸素濃度0、1%、炭化時間1000℃のとき温度保持時間によってマイクロポア面積率が0%となったことについては不明である。

以上のことから、木炭の空隙構造のうちマイクロポアの形成には炭化温度、雰囲気中の酸素濃度が強く影響しており、無酸素下で600℃以上もしくは酸素濃度0.5～3%、炭化温度500℃以上で形成される空隙の60～90%はマイクロポアであることが明らかになった。

ま と め

スギを材料として、木炭の調製条件のうち、炭化温度、酸素濃度、温度保持時間が木炭の空隙構造に及ぼす影響についてt法を用いて解析した結果から以下のことが導かれる。

- 1) 木炭調製の際、収率は酸素との接触時間に比例して減少し、収率の減少に伴い比表面積は増加することが明らかとなった。
- 2) 木炭の調製条件のうち炭化温度、酸素濃度の要因が空隙の形成、特にマイクロポア形成に強く影響し、無酸素下で600℃以上もしくは酸素濃度0.5～3%、炭化温度500℃以上で形成される空隙の60～90%はマイクロポアであることが明らかになった。

謝 辞

本研究を行うにあたり、試料調製、空隙構造解析に関してご指導いただいた秋田県立大学木材高度加工研究所 栗本康司助教授、岩手大学農学部 澤辺攻教授に厚く御礼申し上げます。

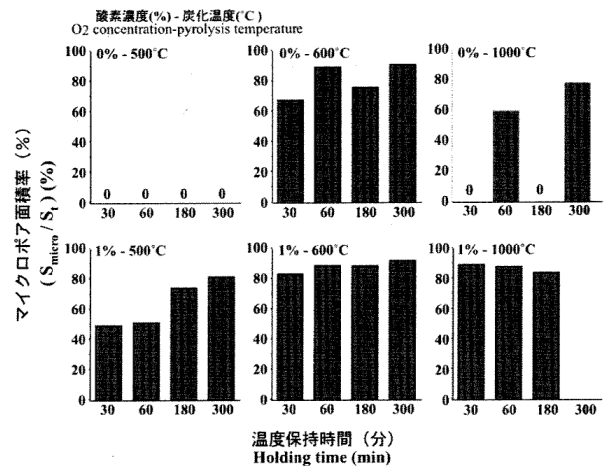


図-7 マイクロポア面積率に及ぼす温度保持時間、炭化温度及び酸素濃度の影響

Fig. 7 Effects of holding time, pyrolysis temperature the percentage of the O₂ concentration on the ratios of S_{micro} to S_t.

引用文献

- 1) 第77次農林水産省統計表 (2000-2001)、特用林産物生産表. p460, 農林水産省統計情報部.
- 2) 石崎信夫・柳井 弘 (1999) 活性炭読本第2版. p73～74, 日刊工業新聞社.
- 3) 安倍郁夫・人見充則・幾田信生・立本英機・計良善也 (1996) 空気賦活による多孔性炭素の製造. 炭素 No. 173 : 137～141.
- 4) 北村寿宏・松本寿生・片山裕之 (1999) スギ材からの吸着用木炭の製造に及ぼす製炭条件の影響. 木材学会誌45 : 171～177.
- 5) 鷲尾一裕 (1991) ガス吸着法による比表面積 / 細孔分布測定. 島津評論 Vol.48 No.1 : 35～49.
- 6) De Boer JH・Linsen BG・Van der Plas T・Zondervan GJ (1965) Studies on Pore Systems in Catalysis VII. Description of the Pore Dimensions of Carbon Blacks by the t Method. *J. Catal.*4 : 649～653.
- 7) 近藤連一・大門正機 (1974) ML 法—MP 法による細孔径分布の算出. 表面12 : 377～386.
- 8) 松浦一志・音羽利郎 (2000) 活性炭の応用技術. p44～47, 株式会社テクノシステム.