3-1 米残留物からのバイオチャーの調製及び特性評価

岡山大学大学院環生命科学研究科・資源循環学専攻

モハマッド アズハ ウッディン

研究概要

本研究では、もみ殻(RH)及び稲わら(RS)の熱分解によりバイオチャーを調製し、バイオ チャーの収率および性能に及ぼす炭化温度(350, 450 and 550 ℃)および昇温速度(10 ℃/min or 50 ℃/min)の影響を調査した。その結果、炭化温度が高いほどバイオチャーの収率は低 くなり、RH(もみ殻バイオチャー)では44~38%、稲わらでは43~34%の分布となった。昇 温速度の影響は、低温炭化におけるバイオチャーの収率および近成分析においてより重要 であった。昇温速度を早くすることにより灰分率、固定炭素およびチャーの pH の値は上昇 したが、一方で揮発分と CEC (陽イオン交換容量) は減少した。元素分析では、炭化温度を高 くするほどチャーの炭素含有率は高く、Hおよび0の含有率は低くなり、結果として H/C 比 と 0/C 比は減少した。走査型電子顕微鏡像によって、熱分解過程で揮発分が放出されたこ とにより作られた炭素材料の細孔が明らかとなった。N₂吸着法および水銀圧入法による細孔 容積測定の結果、バイオチャーの細孔の多くはマクロ細孔(≥50 nm)であることが判明した。 RH チャーは RS チャーに比べ、高い比表面積とミクロおよびメソ細孔を持っていたにもかか わらず、水分吸着量ははるかに低い結果となった。従って、マクロ細孔容積がバイオチャ ーの水分吸着量に重要な影響があると考えられる。熱分解ガスから検知された主要成分は、 CO₂、CO、CH₄およびH₂であった。RH と RS からのバイオオイルは芳香族炭化水素の複雑な混 合物からできていた。

2 研究報告

2.1 緒言

熱分解とは有機材料が嫌気性条件下において液体分(バイオオイル)、気体、固体分(炭) に変換される、熱化学分解プロセスである(Demerbas, 2001)。熱分解生成物(オイル、液体、 および炭)の割合と組成は、熱分解技術と反応条件に強く依存する。典型的に、熱分解は速 い、または遅いの2つの様式に分けられる。遅い熱分解はより低い昇温速度およびより長 い滞在時間を使用する。また、それは炭あるいはバイオチャーとして知られている固体生 成物の収量を最大限にするために用いられる(Maggi and Delmon, 1994; Overend, 2004)。

バイオチャーは、主に芳香族化合物で構成される高い炭素成分を含む。土壌改良剤とし て知られるように、バイオチャーは何百年、何千年もの間炭素を土壌に貯蔵すると信じら れている。バイオチャーの相対的安定性は、温室効果ガス排出緩和に対する寄与の長さを 決定する。さらに、土壌中でのその存在は、土壌の質と作物の収穫量に役に立つと言える。 従って、バイオチャーは地球温暖化および食糧安全保障の双方を緩和する技術を提供する かもしれない(Lehmann, 2007)。 近年、次に示すような様々な農業廃棄物の特性評価を論ずるために多くの研究が行なわれた:ベニバナ種子プレスケーキ(Angın, 2013)、アブラヤシ殻(Lua et al., 2006)、大豆飼い葉、ピーナッツ殻(Ahmad et al., 2012)、ゴムの木のおがくず(Ghani et al., 2013)、バガス、 牛のバイオ個体(Shinogi and Kanri, 2003)、豚肥料(Tsai et al., 2012)および麦わら(Bruun et al., 2011)。しかしながら、安定性を含むバイオチャーの特性は原料のみならず、温度、加熱速度、圧力、反応滞在時間、反応容器、前処理および粒径などといった調製条件にも依存する。これらのパラメーターはすべて出来上がったバイオチャーの構造に寄与するが、研究された要因の中で熱分解温度が最も重要なものであると予想される(Lehmann et al., 2009)。 従って、多くの研究が、バイオチャーの特性に対する熱分解温度の影響を特徴づけた。

籾殻と稲わらは東南アジアにおいて最も豊富な農業廃棄物であり、多くの研究者が籾殻 及び稲わらバイオチャーの特性評価に関心を寄せていた(Maiti et al., 2006; Tsai et al., 2007; Fu et al., 2012 and Wu et al., 2012)。米残留物に対する熱分解温度の影響について報告した研 究は多くあるが、加熱速度がバイオチャーの特性に及ぼす影響について論じた研究は少な い。従って、本研究の目的は、異なる温度(350、450 および 550℃)および加熱速度(10 およ び 50 ℃/min)で籾殻および稲わらから調製したバイオチャーの特性評価を行うことである。 さらに、熱分解ガスと油成分も調査した。

2.2 原料と実験方法

2.2.1原料

バイオマス原料は日本およびベトナムから収集した籾殻および稲わらである。供給材料 はまず日光乾燥し、長時間、室温に維持するための密閉されたプラスチック容器に保存し た。原料は3.3章において説明するバイオチャーに用いた方法と同様に、近似および元素 分析で特性評価を行った。さらに、含水率は、恒量が得られるまで、105℃でバイオマスを 熱した後に、重量減少量を計算することにより決定した。

2.2.2熱分解

バイオチャーは、原料を一定の窒素流量において、管状の電気炉中で熱分解することに より調製した。典型的な実験では、乾燥原料の束(7 cm)をステンレス製のメッシュかごに 充填し、それをセラミック反応菅の内部に設置した。その後、反応感内部に残留した酸素 を除去するため、反応菅に乾燥した N2 (99. 99%)を1時間流した。その後、反応菅は 11/min の窒素流量で、室温から所定温度(350、450 および 550°C)まで 10 あるいは 50°C/min の 加熱速度で加熱され、最終温度に達してから 1 時間保持した。その後、2~3 時間かけて反 応管が室温に下がるまで冷やした。最後に、バイオチャーサンプルを炉から取り除き、直 ちに重量を測定した。本研究ではバイオチャーサンプルは RHXXX-YY および RSXXX-YY とし て表記する。RH は稲わらを、RS は籾殻を示し、XXX は熱分解温度(℃)、YY は加熱速度(℃ /min)を示す。

2.2.3バイオチャーの特性評価

2.2.3.1 収率

バイオチャーの収率は、乾燥原料の初期重量およびバイオチャーサンプルの最終重量 から算出した。

Yield (%) = $(W_f / W_h) \times 100$,

ここに W_fと W_bはそれぞれ乾燥原料およびバイオチャーサンプルの重量を示す。

2.2.3.2 近似分析

近似分析は揮発分と灰分を測定するために行われた。灰分は700°Cで6時間、蓋をしていない陶器のるつぼの中のバイオチャーサンプルを燃焼させることにより決定した。揮発分は、850-900 ℃で6分間、陶器のるつぼの中で加熱させた後に減量として決定した(Mukherjee, 2011)。固定炭素はそれらの差によって計算した。

2.2.3.3 元素分析

元素分析はバイオマスの元素組成について述べる。バイオチャーサンプルの炭素、窒素 及び水素含有率は Perkin Elmer Elemental Analyzer 2400IIを用いた乾燥燃焼により決定 した。酸素は次のように算出した:0=100-(C+H+N+ash)(all wt.%)(Calvelo Pereira et al., 2011)。

2.2.3.4 pH 測定

バイオチャーサンプルを1:100の重量比で蒸留水に入れ、室温で3時間攪拌した。pHは デジタル pH 測定器(Mettler-Toledo AG)を用いて測定した。

2.2.3.5 バイオチャーの細孔特性評価

バイオチャーの細孔特性評価は窒素吸着法(Micromeritics Gemini 2375)および水銀圧入 法(Micromeritics Autopore III)により行った。

比表面積とミクロ細孔容積は窒素吸着装置を用いて 77K において行った。BET 標準法は相対圧 0.05~0.30 の範囲で適用され、サンプルの表面積(SBET)を決定するために用いられた。 バイオチャーの細孔容積の合計は、ミクロ細孔(<2nm)、メソ細孔(2-50nm)およびマクロ細 孔(>50nm) (Rouquerol、1999 年)に分割された (Rouquerol、1999)。総細孔容積 Vt (N₂)は、0.96 の相対圧で吸着した窒素ガスの量を液体の吸着質容積に変換することにより計算した。ミ クロ細孔容積($V_{micro}(N_2$))は、Dubinin-Radushkevich (DR)方程式を適用することによって得 られた (Dubinin, 1989; Fu et al., 2012)。メソ細孔容積($V_{meso}(N_2$))は、相対圧 0.10 で吸 着された窒素の容積および全容積 Vt (N₂)の減法によって得られた。平均細孔径 Dav は、S_{BET} および Vt (N₂)のデータを用いて算出した ($D_{av}=4Vt/S_{BET}$ (Tsai et al., 2012))。細孔径分布 は Barrett-Joyner-Halenda (BJH)法を用いて評価した。

全容積 Vt (Hg)およびマクロ細孔容積 V_{mac} (Hg)は、ソフトウェア Win9400 シリーズ V200 を 備えた水銀ポロシメーター (Micromeritics Autopore III)を使用して評価した。マクロ細 孔容積は、50nm を超える孔径の累積的な細孔容積と等しく見なした。 N_2 吸着および水銀圧 入データを組み合わせることで、サンプルの完全な細孔容積分布の評価が可能となる。

2.2.3.6 走查電子顕微鏡法

表面の形態は加速電圧 0.3 から 20kV までの走査電子顕微鏡法(Hitachi/S-3500N)によっ て視覚化した。視覚化する前に、サンプルは導電性を付与するためにイオンスパッタ (Hitachi/E-1030 Ion sputter)によってプラチナでコーティングした。

2.2.3.7 水分吸着容量

バイオチャーサンプルの水分吸着容量は、重量が一定になるまで 25°C に保ったデシケ ータ内で飽和水蒸気を吸着させ、重量測定法で決定した。25℃における水蒸気の吸着脱着 等温線は Belsorp 28SA (Bel Japan, Inc)装置を用いて決定した。

2.2.4ガスおよびオイルの分析

2.2.4.1 ガス分析

バイオマスの熱分解によって得られる副生成物 (ガスとオイル) は 450 °C、加熱速度 50 °C/min において収集した。ガスサンプルは温度が 200 °C に達してからプラスチックの袋に 収集した。生成ガスの構成は、20 分間の熱分解実験により得られたすべてのガスサンプル を用いて決定した。生成ガスの化学組成はガスクロマトグラフによって分析した。H₂、C0、C0₂、CH₄および C₂H₄はキャリアガスとして He と Ar を用い、TCD 検出器を備えた GC の使用 により決定した。さらに、GC-FID は C₂H₆、C₃、C₄および C₅分析のために用いた。

2.2.4.2 オイル分析

熱分解温度 450 ℃、加熱速度 50 ℃/min において熱分解した RH および RS から得られたオ イルはアセトンによって抽出され、続いて、GC-Mass spectrometer Shimadzu GCMS-QP2010 によって分析された。GC-MS スペクトルは NIST 質量スペクトルライブラリに基づいて同定 した。

2.3 結果と考察

2.3.1原料の特性評価

近似分析および元素分析の結果から籾殻の構成は次のように示された:水分 14%、灰分 15%、C, H, N, 0 はそれぞれ 41%, 4.76%, 0.34%, 38.9%。また、稲わらでは水分 9%、灰分 10%、C, H, N, 0 はそれぞれ 42.27%, 5.03%, 0.71%, 42.99%であった。

2.3.2バイオチャーの特性評価 2.3.2.1 バイオチャーの収率



図 1. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on rice husk and rice straw biochar yields.

図1に示すように、チャーの収率は熱分解温度と加熱速度の双方に依存する。収率は炭 化温度(350-550 °C)が高く、加熱速度(10-50 °C/min)が速いほど低くなり、RHバイオチャー では44から38%、RSバイオチャーでは43から34%の範囲に分布した。この結果は以前の 研究報告とよく一致した(Li et al. (2008), Peng et al., (2011), Bruun et al., (2011), Ahmad et al., (2012)。また、Fu et al., (2012)および Ang1n (2013)らは稲わらおよび ベニバナ種子プレスケーキバイオチャーの特性に対する加熱速度の影響を報告した。チャ ー収率の減少は、バイオマス中の有機物がバイオオイルやガス成分に熱分解によるもので あろう(Maiti et al., 2006)。さらに、高い加熱速度は炭残留物の二次反応を縮小する傾 向があり、早期に形成された生成物の更なる減少を進め、それはバイオ炭の収率減少に結 びつく(Rei et al., 1986; Scott et al., 1988)。また、最近の研究によると加熱速度が 及ぼす影響は、低温においてより重要であるとされ、我々の結果はこの研究と一致してい る(Ang1n, 2013)。

2.3.2.2 近似分析

Samples	Proximate analysis (wt.%)			Ultimate analysis (wt.% db)			Ratios			рН	CEC	
	VM	Ash	FC	С	Н	Ν	0	H/C	0/C	C/N		(cmol.kg ⁻¹)
RH350-10	24.65	35.34	40.01	47.83	2.84	0.29	13.70	0.059	0.29	164.93	9.86	45.63
RH450-10	19.48	39.44	41.08	48.69	2.19	0.33	9.35	0.045	0.19	147.55	9.90	41.92
RH550-10	14.16	40.51	45.33	51.15	1.64	0.34	6.36	0.032	0.12	150.44	10.36	34. 58
RH350-50	20.72	38.58	40.70	46.02	2.41	0.71	12.28	0.052	0.27	64.82	9.92	45.58
RH450-50	17.72	38.95	43.33	46.23	1.87	0.5	12.45	0.040	0.27	92.46	9.53	39.79
RH550-50	14.29	41.15	44.56	50.89	1.64	0.36	5.96	0.032	0.12	141.36	10.06	35.68
RS350-10	41.79	23.39	34.82	52.52	3.01	1.2	19.88	0.057	0.38	43.77	10.47	68.64
RS450-10	32.15	30.84	37.01	52.1	2.25	0.96	13.85	0.043	0.27	54.27	10.42	56.00
RS550-10	25.69	33.47	40.84	58.01	1.84	0.74	5.94	0.032	0.10	78.39	11.68	49.95
RS350-50	34.81	26.85	38.34	52.2	2.83	1.06	17.06	0.054	0.33	49.25	10.42	62.00
RS450-50	30.54	30.59	38.87	50.07	2.05	1.16	16.13	0.041	0.32	43.16	10.90	53.69
RS550-50	26.76	32.83	40.41	62.97	2.1	1.12	0.98	0.033	0.02	56.22	11.70	45.56

表 1. Properties of biochar

異なる熱分解温度と加熱速度で調製したバイオチャーの近似分析、元素分析、pH 測定お よび陽イオン交換容量(CEC)測定の結果を表1に示す。近似分析の結果、バイオチャーの灰 分は炭化温度が高いほど高く、350 °C においては加熱速度が速いほど高い値を示した。RH バイオチャーの灰分率は熱分解温度350 °C から550 °C で、加熱速度10 °C/min において35.34 から40.51%に上昇し、50 °C/min において38.58%から41.15%に上昇した。RS バイオチャー の灰分率は加熱速度10 °C/min、50 °C/min においてそれぞれ23.39%から33.47%および 26.85%から32.83%であった。Peng et al., (2011), Maiti et al., (2006)および Wu et al., (2012)に裏打ちされるように籾殻及び稲わらバイオチャーの灰分率は非常に高く、 また、熱分解温度が高いほど上昇した。RH および RS バイオチャーの灰分率は非常に高く、 木質(典型的に2から8%)を原料としたものよりもはるかに高かった。RH および RS バイオ チャーの高い灰分率は草や木質に比べ RH や RS が豊富な Si やアルカリ成分を含んでいるか らであろう(Raveendran et al., 1995)。

揮発性物質(VM)および固定炭素(FC)含有量は、それぞれチャーの不安定成分および安定 性分の相対的存在を測定する(Keiluweit et al., 2010)。熱分解温度が 350 から 550 ℃ま で上昇するとともに、RH および RS バイオチャーの揮発分は 24.65~14.16%および 41.79~ 25.69%までそれぞれ減少した:同時に加熱速度による減少は低温で明らかだった。一方で、 バイオチャーの固定炭素は、RH および RS バイオチャーにおいて炭化温度を高くするにつれ、 それぞれ 40.01 から 45.33%、30.82 から 40.84%にそれぞれ上昇した。本研究において最も 高い固定炭素含有率は 550 ℃ において得られた。

2.3.2.3 元素分析

バイオチャーの元素分析の結果、炭化温度は加熱速度よりもバイオチャーの元素組成に 重要な影響があると判明した。炭化温度が高いほど炭素(C)含有量は一般的に増加し、水素 (H)および酸素(0)含有率は減少した。炭化温度が上昇するに従って、H/Cおよび 0/C 原子比 率は徐々に減少し、バイオチャーがより芳香性で炭素に富むことを示した(Argin, 2013)。 バイオチャーの窒素(N)含有率は出発原料に強く依存する。以前の研究によれば、窒素含有 は 250~450 °C で炭化した稲わらバイオチャーに集中した(Peng et al., 2011)。しかしな がら、窒素含有率は 700 °C で調製した大豆飼い葉やピーナッツ殻は 300 °C で調製したもの よりも減少し(Ahmad et al., 2012)、ゴムの木のおが屑で調製したバイオチャーは 450 °C から 850 °C に炭化温度を上げることで減少した (Ghani et al., 2013)。一方で、475 °C から 575 °C の炭化温度で調製した麦わらバイオチャーではほぼ一定のままであった (Bruun et al., 2011)。我々の実験結果によると、窒素含有は一定になりえるか、あるいは熱分解条 件(温度と加熱速度)に依存して減少した。RH チャーの窒素含有率の最大値は、350 °C、加熱 速度 50 °C/min で得られ、RS チャーでは 350 °C、加熱速度 10 °C/min で得られた。RS チャー の窒素含有率は RH チャーよりも高く、この結果は原料の窒素含有率に対応した。

2.3.2.4 pH と CEC

pH 測定の結果、炭化温度が 350 ℃ から 550 ℃ に上昇することで pH 値はわずかに上昇す ると示され、それは殻の有機成分(炭素)と無機成分の分離と説明することができるであろ う。Abe (1988)、 Shinogi and Kanri (2003)らによると、350 ℃以上の高温度で、アルカ リ塩は有機基質から分離し始め、合理的に pH は増加した。最終的に pH は、600 ℃ を超えて アルカリ塩がすべて熱分解構造から浸出された時、一定となった。Li ら(2002)は、高温に おける 0 の減少は結果として様々な酸性官能基を除去することとなり、バイオチャーの表 面がより塩基性になると報告した。高い熱分解温度で調製された木炭がアルカリであり、 土から陽子 (H+)を消費することができることによって酸性土壌を改善することができると 報告された(Abe, 1988)。陽イオン交換容量(CEC)は、材料の負電荷の尺度であり、交換性 陽イオンによって中和される場合がある。それにより土壌がアンモニウムやカルシウム、 カリウムといった栄養素を保持、または交換する能力を強化できる(Brady and Weil, 1984)。 pH=7 のバイオ炭の CEC は、バイオチャー表面上の多くの陽イオン交換容量を持つ揮発性有 機物の減少によって、炭化温度が高いほど減少した(Mukher jee, 2011)。本研究で調製した RH および RS バイオチャーの平均 CEC (それぞれ 40 および 56 cmol·kg⁻¹)はほとんどの土(3-20 cmol·kg⁻¹)より少なくとも 2 倍大きい(Brady and Weil, 1984)。

2.3.2.5 バイオチャーの細孔および表面に及ぼす炭化温度と加熱速度の影響

表2の結果は、熱分解温度が上昇することで、N2吸着によるチャーのBET比表面積、総細孔容積およびミクロ細孔容積が増加し、その一方で平均細孔径が小さくなったことを示し、より高い温度および加熱速度がチャーの細孔構造を増強したことを示した。しかしながら、細孔構造に対する温度の影響は加熱速度より支配的である。炭化温度が上昇することで、より大きな分子の揮発分の除去が起こり、揮発性分子のサイズは徐々に減少する。

一方でより小さな分子の放出によりサンプルのミクロ細孔を増加させ、BET 比表面積を大き くするだろう。それらの結果はLi et al., (2008)のものと一致した。彼は温度が高いほど ミクロ細孔容積も増加すると報告した。しかしながら、500℃以上でベニバナ種子プレスケ ーキチャー(Ang1n, 2013)およびユーカリ樹チャー(Pastor-Villegas et al., 2007)でミク ロ細孔容積は減少した。600℃、加熱速度10℃/minで調製したアブラヤシ殻チャー(Lua et al., 2010)、および900℃、加熱速度300℃/minで調製した稲わらチャーはミクロ細孔の崩 壊と焼結効果によりミクロ細孔容積は減少した(Fu et al., 2012)。したがって、ミクロ細 孔の形成は熱分解パラメータ(温度と加熱速度)のみならず、原料となるバイオマスにも依 存する。図2は、RH および RS チャーのミクロ細孔とメソ細孔分布図を示す。ミクロ細孔は 0.7 から1.5nmの範囲に、メソ細孔は4nmに分布すると言えた。

		From	From Hg porosimetry				
Samples	S_{BET}	V_t (N_2)	V _{micro} (N ₂)	V_{meso} (N ₂)	D(nm)	V _t (Hg)	V _{macro} (Hg)
	(m^2/g)	(cm^3/g)	(cm^3/g)	(cm^3/g)	D (IIII)	(m1/g)	(m1/g)
RH350-10	33.5	0.035	0.016	0.019	4.173	1.4376	1.2343
RH450-10	58.1	0.057	0.027	0.030	3.924	2. 4163	2.1541
RH550-10	216.2	0.139	0.110	0.029	2.572	1.5627	1.4351
RH350-50	55.6	0.054	0.027	0.027	3.881	3.3064	3.1121
RH450-50	112.1	0.086	0.053	0.033	3.068	3.8209	3. 5983
RH550-50	232.7	0.151	0.116	0.035	2.595	2.7748	2.5299
RS350-10	6.7	0.011	-	-	6.591	5.4123	5.1445
RS450-10	17.0	0.023	0.008	0.015	5.411	5. 3991	5.1657
RS550-10	68.2	0.045	0.034	0.011	2.640	5.6424	5.3662
RS350-50	13.2	0.021	0.006	0.015	6.342	6.1244	5.8611
RS450-50	50.7	0.048	0.024	0.024	3. 786	5.6814	5. 4301
RS550-50	84.6	0.059	0.043	0.016	2.789	5. 3783	5.0255

表 2. Porous properties of the char prepared at different pyrolysis temperature and heating rates.



図 2. Meso and micro pore size distribution obtained by using the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method at different pyrolysis temperatures and heating rates for RH char (a and c) and RS char (b and d), respectively.

2.3.2.6 バイオチャーのマクロ細孔に及ぼす炭化温度と加熱速度の影響

過去に、バイオチャーや活性炭が主に吸着剤としてのそれらの役割のために評価された 時、マクロ細孔は単にメソ細孔およびミクロ細孔への吸着質の通路として重要であると考 えられていた(Wildman and Derbyshire, 1991)。しかしながら、マクロ細孔は通気、水吸 着(Troeh and Thompson, 2005)、微生物の生息地(Lehmann et al., 2009)といった土壌の 機能活性化と非常に関連性がある。従って我々は Hg ポロシメータを用いてバイオチャーの マクロ細孔容積を決定した。表 2 の結果は RH および RS バイオチャー全細孔容積(ミクロお よびメソ細孔容積を含む)の 90%以上をマクロ細孔が占めることを示す。RS チャーのマクロ 細孔容積は RH チャーと比較して約 2 倍大きかった。RH チャーのマクロ細孔容積の最大値は 450 ℃ で現れた(図 4)。RS チャーでは加熱速度 10 ℃/min においてはマクロ細孔容積の変化 はほとんど無視できる変化であったが、50 ℃/min においては温度の上昇により明らかな減 少が見られた。

熱分解前後の試料の SEM 画像(図 3)は熱分解過程で揮発成分が放出され、細孔が形成されたことを示した。SEM 画像は RH チャーよりも RS チャーの方が大きいマクロ細孔容積を持つ結果となったことを裏付けた。





☑ 3. Scanning electron micrograph (SEM) of (a) rice husk, (b) rice straw (c) rice husk biochar and (d) rice straw biochar.



☑ 4. Macropore volume of RH and RS char obtained at different temperatures and heating rates determined by Hg porosimeter

2.3.2.7 水分吸着容量に及ぼす炭化温度と加熱速度の影響

表3は様々な熱分解条件で調製したRHおよびRSバイオチャーの水分吸着容量を示す。 RHおよびRSの水分吸着容量はそれぞれ恒温容器で48時間および96時間放置した最高値に より得られた。RHチャーはRSチャーに比べ約3倍のミクロおよびメソ細孔容積を有してい たにもかかわらず、RSチャーの水分吸着容量はRHチャーに比べ約6倍大きかった。我々の 研究では、これらの結果からチャーのマクロ細孔容積が水分吸着容量に重要な影響を及ぼ すかもしれないと示した。しかしながら、吸着した水分はRHチャーおよびRSチャーの全 マクロ細孔容積の8および20%しかそれぞれ占めていなかった。

表 3. Water adsorption capacity determined by adsorbing saturated water vapor

Sample	Charring temperature (°C)					
-	350	450	550			
RH10	0. 147	0.12	0. 247			
RH50	0. 171	0. 206	0. 219			
RS10	0.815	1. 138	1. 332			
RS50	1.034	0. 827	1. 284			

at 25° C in a desiccator inside an incubator (g H_2O/g char)

水蒸気の吸脱着等温線(図 5)は、RH チャーの水分吸着量はほとんど無視できるものであったが、一方でRS チャーは温度および加熱速度の増加に伴い変動したという恒温容器における水分吸着の結果を裏付けた。



図 5. H₂O vapor adsorption-desorption isotherms (at 25 °C) for rice husk and rice straw char.

2.3.3揮発性分の構成(ガスおよびオイル)

2.3.3.1 ガス分析

Sample	C0 ₂	СО	CH_4	H_2	C_2H_4	C_2H_6	C_3	C_4	C ₅
RH450-50	46.41	36.64	10.11	2.85	0.86	1.45	0.75	1.95	0.54
RS450-50	63.34	37.48	10.54	4.62	0.95	1.55	0.53	0.05	0.02

表 4 Composition of the gaseous products determined by GC (cc/1 gram of dried biomass)

ガス組成はガスクロマトグラフによって分析され、結果は1gの乾燥バイオマスに基づい た体積で計算された。検出されたガス成分はH₂、CH₄、C0、CO₂、C₂H₄、C₂H₆、C₃、C₄およびC₅ を含んでいた。表4は主な気体生成物の構成成分がCO₂、CO、CH₄およびH₂だったことを示 し、それらはRH450-50およびRS450-50の熱分解過程で発生した全ガス体積のそれぞれ約 94および97%を示した。ガス生成物中の炭素含有量が完全に決定されたことにより、図6 に示すように、原料中のガス、チャー、オイルに分配される炭素比率を計算した。RHおよ びRS生成物の炭素分配率は、大多数がチャー及びオイルに分布する(約85%)という点でよ く類似することが分かった。



☑ 6 Carbon distribution of pyrolysis products

2.3.3.2 オイル分析

バイオオイルの GC/MS のピークの同定は NIST 147 スペクトルライブラリとの比較に基づ き行った。すべての成分の同定は不可能であったが、多量に発生した分離成分のみを定量 的に評価した(表 5)。籾殻および稲わらから得られたバイオイルはフェノール、ベンゼンジ オール、フラン、ケトン、アルケン、アルデヒド、エステル、アルコール、有機酸のよう な様々な芳香族の複雑な混合で構成された。

Compound	%	<i>Formula</i>
Pheno1	32.85	
Phenol	1.96	C ₆ H ₆ O
Phenol, 2-methoxy-	3. 3	C ₇ H ₈ O ₂
Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)-	0.68	$C_{12}H_{14}O_3$
Phenol, 2-methoxy-4-(2-propenyl)-, acetate	3. 47	$C_{12}H_{14}O_3$
Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	0.84	C ₁₀ H ₁₄ O ₂
Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	0.18	$C_8H_{10}O_2$
Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	1.72	$C_8H_{10}O_2$
Phenol, 2-methyl-	1.71	C ₇ H ₈ O
Phenol, 2,3-dimethy1-	0.21	C ₈ H ₁₀ O
Phenol, 2,4-dimethy1-	0.81	C ₈ H ₁₀ O
Phenol, 2,6-dimethoxy-	2.54	$C_8H_{10}O_3$
Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	0.65	$C_{11}H_{14}O_3$
Phenol, 2,3,6-trimethyl-	0.35	C ₉ H ₁₂ O
Phenol, 3-ethyl-	0.3	C ₈ H ₁₀ O
Phenol, 3,4-dimethy1-	0.71	C ₈ H ₁₀ O
Compound	%	Formula
Phenol, 3,5-dimethyl-	0.45	C ₈ H ₁₀ O
Phenol, 4-ethyl-	2.36	C ₈ H ₁₀ O
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	2.16	$C_9H_{12}O_2$
Phenol, 4-methyl-	3. 53	C ₇ H ₈ O
Phenol, 4-methoxy-3-(methoxymethyl)-	0.88	$C_9H_{12}O_3$
Phenol, 4-(1-methylethyl)-	0.62	$C_9H_{12}O$
2-Methoxy-4-vinylphenol	3.42	$C_9H_{10}O_2$
Benzenediol	14.06	
Benzenediol, 3-methyl-	2.36	$C_7H_8O_2$
Benzenediol, 4-methyl-	2.32	$C_7H_8O_2$
1, 2-Benzenediol	6.14	$C_6H_6O_2$
1,2-Benzenediol, 3-methoxy-	0.92	$C_{7}H_{8}O_{3}$
1,3-Benzenediol, 4-ethyl-	1.53	$C_8H_{10}O_2$
1,4-Bezenediol, 2-methyl-	0.79	$C_7H_8O_2$
Furan	8. 29	
Benzofuran, 2,3-dihydro	7.13	C ₈ H ₈ O
Furan, 2-butyltetrahydro-	0.51	$C_8H_{16}O$
5-Hydroxymethyldihydrofuran-2-one	0.65	C ₅ H ₈ O ₃
Ketone	6. 84	

 ${\rm ${\rm ${\rm ${\rm ${\rm ${\rm 5}}$}}}}$. Chemical composition of the rice husk oil detected by GC-MS

Bicyclo[3.3.1]non-3-ene-2,6-dione	0.22	$C_9H_{10}O_2$
Hydroquinone	1.66	$C_6H_6O_2$
1,2-Cyclopentanedione	0.53	$C_5H_6O_2$
1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	1.12	$C_6H_8O_2$
1,4:3,6-Dianhydroalphad-glucopyranose	0.5	$C_6H_8O_4$
2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethy1-	0.15	C ₇ H ₁₀ O
2-Cyclopenten-1-one, 3-ethy1-2-hydroxy-	0.56	$C_7 H_{10} O_2$
2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxypheny1)-	1.27	C ₁₀ H ₁₂ O ₃
2,3-Dimethylhydroquinone	0.43	$C_8H_{10}O_2$
5-Hydroxy-1-tetralone	0.4	C ₁₀ H ₁₀ O ₂
Alkane	1. 75	
Bicyclo[2.2.1]heptane-2, 3-diol, 1, 7, 7-trimethyl-, (2-3xo, 3-endo)-	0.54	C ₁₀ H ₁₈ O ₂
Trans-1,2-Diethoxycyclohexane	0.26	C ₁₀ H ₂₀ O ₂
1,4-Dimethoxy-2-phenylbutane	0.59	$C_{12}H_{18}O_2$
1,5-Hexadiene-3,4-diol, 2,5-dimethy1-	0.36	$C_8H_{14}O_2$
Aldehyde	2. 21	
Benzaldehyde, 3-hydroxy-	0.37	$C_7H_6O_2$
2-[2-(4-Nitro-phenoxy)-ethoxy]-benzaldehyde	0.74	$C_{15}H_{13}NO_5$
4-Hydroxy-2-methoxycinnamaldehyde	0.67	C ₁₀ H ₁₀ O ₃
5-Isopropenyl-2-methylcyclopent-1-enecarboxaldehyde	0. 43	C ₁₀ H ₁₄ O
Compound	%	Formula
Phenol, 3,5-dimethyl-	0.45	C ₈ H ₁₀ O
Phenol, 4-ethyl-	2.36	C ₈ H ₁₀ O
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	2.16	$C_9H_{12}O_2$
Phenol, 4-methyl-	3.53	C ₇ H ₈ O
Phenol, 4-methoxy-3-(methoxymethyl)-	0.88	$C_9H_{12}O_3$
Phenol, 4-(1-methylethyl)-	0.62	$C_9H_{12}O$
2-Methoxy-4-vinylphenol	3.42	$C_9H_{10}O_2$
Benzenediol	14.06	
Benzenediol, 3-methyl-	2.36	$C_7H_8O_2$
Benzenediol, 4-methyl-	2.32	$C_7H_8O_2$
1,2-Benzenediol	6.14	$C_6H_6O_2$
1,2-Benzenediol, 3-methoxy-	0.92	C ₇ H ₈ O ₃
1,3-Benzenediol, 4-ethyl-	1.53	C ₈ H ₁₀ O ₂
1,4-Bezenediol, 2-methyl-	0.79	C ₇ H ₈ O ₂
Furan	8.29	
Benzofuran, 2,3-dihydro	7.13	C ₈ H ₈ O
Furan, 2-butyltetrahydro-	0.51	C ₈ H ₁₆ O

5-Hydroxymethyldihydrofuran-2-one	0.65	C ₅ H ₈ O3
Ketone	6.84	
Bicyclo[3.3.1]non-3-ene-2,6-dione	0.22	$C_9H_{10}O_2$
Hydroquinone	1.66	$C_6H_6O_2$
1,2-Cyclopentanedione	0.53	$C_5H_6O_2$
1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	1.12	$C_6H_8O_2$
1,4:3,6-Dianhydroalphad-glucopyranose	0.5	$C_6H_8O_4$
2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	0.15	C ₇ H ₁₀ O
2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	0.56	C ₇ H ₁₀ O ₂
2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxypheny1)-	1.27	$C_{10}H_{12}O_{3}$
2,3-Dimethylhydroquinone	0.43	$C_8H_{10}O_2$
5-Hydroxy-1-tetralone	0.4	$C_{10}H_{10}O_2$
Alkane	1.75	
Bicyclo[2.2.1]heptane-2, 3-diol, 1, 7, 7-trimethyl-, (2-3xo, 3-endo)-	0.54	$C_{10}H_{18}O_2$
Trans-1,2-Diethoxycyclohexane	0.26	$C_{10}H_{20}O_2$
1,4-Dimethoxy-2-phenylbutane	0.59	$C_{12}H_{18}O_2$
1,5-Hexadiene-3,4-diol, 2,5-dimethyl-	0.36	$C_8H_{14}O_2$
Aldehyde	2.21	
Benzaldehyde, 3-hydroxy-	0.37	$C_7H_6O_2$
2-[2-(4-Nitro-phenoxy)-ethoxy]-benzaldehyde	0.74	C ₁₅ H ₁₃ NO ₅
4-Hydroxy-2-methoxycinnamaldehyde	0.67	$C_{10}H_{10}O_3$
5-Isopropeny1-2-methy1cyclopent-1-enecarboxaldehyde	0.43	$C_{10}H_{14}O$

2.4 結論

本研究では、籾殻および稲わらチャーの収率およびその諸特性に及ぼす熱分解温度と加 熱速度の影響について調査した。その結果、炭化温度および加熱速度はバイオチャーの化 学的、物理的、形態的、および構造的特性に影響を及ぼすことが判明した。しかしながら、 温度は加熱速度よりもバイオチャーの諸特性に重要な影響を与えた。温度が高く、加熱速 度が速くなるほどバイオチャーの収率および揮発分含有量は減少し、灰分含有率および固 定炭素量は増加した。炭化温度を高くすることで、酸素、水素の含有量は減少するが、芳 香族の炭素に集中する。バイオチャーのpHおよびカチオン交換容量(CEC)測定の結果か ら、これらのバイオチャーを土壌に混ぜることで酸性土壌の改良の可能性を示す。さらに、 バイオチャーの高多孔質により、土壌の水分吸着容量の増加が期待できる。炭化温度450℃、 加熱速度50℃/minにおいて得られた副生成物(ガスおよびオイル)の結果、検知された熱分 解ガスの主成分が CO₂、CO、CH₄および H₂だったことを示した。RH および RS からのバイオオ イルは芳香族炭化水素の複雑な混合物からできていた。

2.5 参考文献

Abe F. (1988). The thermochemical study of forest biomass. Forest Prod.Chem, 45, 1-95.

- Ahmad M., Lee S. S., Dou X., Mohan D., Sung J. K., Yang J. E, Ok Y. S. (2012). Effects of pyrolysis temperature on soybean stover and peanut shell – derived biochar properties and TCE adsorption in water. Bioresource Technology, 118, 536-544.
- Angin D. (2013). Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. Bioresource Technology, 128, 593-597.
- Bharadwaj A., Wang Y., Sridhar S., Arunachalam V.S. (2004). Pyrolysis of rice husk. Current Science, 87, 981–986.
- Brady N. C., Weil R. R. (1984). The nature and properties of soils. Macmillan, New York.
- Bruun E. W., Hauggaard-Nielsen H., Ibrahim N., Egsgaard H., Ambus P., Jensen P. A., Dam-Johansen K. (2011). Influence of fast pyrolysis temperature on biochar labile fraction and short-term carbon loss in a loamy soil. Biomass and Bioenergy, 35, 1182-1189.
- Calvelo Pereira R., Kaal J., Camps Arbestain M., Pardo Lorenzo R., Aitkenhead W., Hedley M., Macías F., Hindmarsh J., Maciá-Agulló J. A. (2011). Contribution to characterisation of biochar to estimate the labile fraction of carbon. Organic Geochemistry. 42(11), 1331–1342.
- Demirbas A. (2001). Carbonization ranking of selected biomass for charcoal, liquid and gaseous products. Energy Conversion and Management, 42, 1229-1238.
- Dubinin M.M. (1989). Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures. Carbon, 27, 457–467.
- Fu P., Hu S., Xiang J., Sun L., Su S., Wang J. (2012). Evaluation of the porous structure development of chars from pyrolysis of rice straw: Effects of pyrolysis temperature and heating rate. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 98, 177-183.
- Ghani W. A. W. A. K., Mohd A., Silva G. da, Bachmann R. T., Taufiq-Yap Y. H., Rashid U., Al-Muhtaseb A. H. (2013). Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization. Industrial Crops and Products, 44, 18-24.
- Keiluweit M., Nico P. S., Johnson M. G., Kleber M. (2010). Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). Environ Sci Technol, 44, 1247–1253.
- Lehmann J. (2007). A handful of carbon. Nature, 447, 143-144.
- Lehmann J., Czimnik C., Laird B., Sohi S. (2009) Biochar for environmental management: science and technology. London: Earthscan, 183-206.

- Li W., Yang K., Peng J., Zhang L., Guo S., Xia H. (2008). Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars. Industrial Crops and Products, 28, 190–198.
- Lua A. C., Lau F. Y., Guo J. (2006). Influence of pyrolysis conditions on pore development of oil-palm-shell activated carbons. J. Anal. App. Pyrolysis, 76, 96-102.
- Maiti S., Dey S., Purakayastha S., Ghosh B. (2006). Physical and thermochemical characterization of rice husk char as a potential biomass energy source. Bioresource Technology, 97, 2065-2070.
- Maggi R., Delmon B. (1994). Comparison between 'slow' and 'fast' pyrolysis oils from biomass. Fuel, 73 (5), 671–677.
- Mukherjee A., Zimmerman A. R., Harris W. (2011). Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. Geoderma, 163, 247-255.
- Overend R. P. (2004). Thermochemical conversion of biomass, in Renewable Energy Sources Charged with Energy from the Sun and Originated from Earth-Moon Interaction, [Ed. Evald E. Shpilrain], in Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS), Developed under the Auspices of the UNESCO, Eolss Publishers, Oxford ,UK, [http://www.eolss.net].
- Pastor-Villegas J., Meneses Rodri'guez J.M., Pastor-Valle J.F., Garci'a Garci'a M. (2007). Changes in commercial wood charcoals by thermal treatments. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 80, 507–514.
- Peng X., Ye L. L., Wang C. H., Zhou H., Sun B. (2011). Temperature- and duration-dependent rice straw-derived biochar: Characteristics and its effects on soil properties of an Ultisol in southern China. Soil & Tillage Research, 112, 159-166.
- Raveendran K., Ganesh A., Khilart K. C. (1995). Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. Fuel, 74(12), 1812-1822.
- Rei M. H., Yang S. J., Hong. C. H. (1986). Catalytic gasification of rice hull and other biomass. The general effect of catalyst. Agricultural wastes, 18, 269-281.
- Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K.S.W. (1999). Adsorption by powders and porous solids. Principles, Methods and Application. Academic Press, San Diego, CA.
- Schollenberger C. J., Simon R. H. (1945). Determination of exchange capacity and exchangeable bases in soi. Soil Sci, 50, 13-24.
- Scott D. S., Piscorz J., Bergougnou M. A., Graham R., Overend R. P. (1988). The role of temperature in fast pyrolysis of cellulose and wood. Industrial Engineering Chemical Research, 27, 8-11.
- Shackley S., Carter S., Knowles T., Middelink E., Haefele S., Sohi S., Cross A., Haszeldine S. (2012). Sustainable gasification–biochar systems? A case-study of rice-husk gasification in

Cambodia, Part I: Context, chemical properties, environmental and health and safety issues. Energy Policy, 42, 49–58.

- Shinogi Y., Kanri Y. (2003). Pyrolysis of plant, animal and human waste: physical and chemical characterization of the pyrolytic products. Bioresource Technology, 90, 241-247.
- Troeh, F. R. and Thompson, L. M. (2005). Soils and Soil Fertility, Blackwell Publishing, Iowa, US.
- Tsai W. T., Liu S. C., Chen H. R., Chang Y. M., Tsai Y. L. (2012). Textural and chemical properties of swine-manure-derived biochar pertinent to its potential use as a soil amendment. Chemosphere, 89, 198-203.
- Wildman J., Derbyshire F. (1991). Origins and functions of macroporosity in activated carbons from coal and wood precursors. Fuel, 70, 655–661.
- Wu W., Yang M., Feng Q., McGrouther K., Wang H., Lu H., Chen Y. (2012). Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment. Biomass and bioenergy, 47, 268-276.