

クロマツの炭化

化学部 新村孝善, 西元研了*, 宮原浩嘉**, 池本正二***

Study on Carbonization of Pine Wood

Takayoshi SHINMURA, Kenryou NISHIMOTO, Hiroyoshi MIYAHARA and Syouji IKEMOTO

クロマツの松くい虫被害材の有効利用を目的に炭化条件を変えて試験を行い、その物性等を調べた。その結果、炭化温度650℃、炭化時間5時間、昇温速度2℃/minの条件で、よう素吸着性能550mg/g、比表面積(B. E. T法)530m²/gと木炭として最大級のミクロ孔を発達させることができた。また、昇温速度の影響は2℃/min以下の低速昇温ほど針葉樹特有の大きな細胞骨格を維持していることが確認できたが、15℃/minの高速昇温になるとその形状はもろく、細胞壁に空洞が生じ大きな亀裂も観察された。さらに、炭化過程で副産物として得られた木酢液の成分分析を行ったところ、Acetic acid, Methanol, Hydroxyacetone の3成分の定量分析ができた。また、定性分析から、Furfural, o-Methoxyphenol, 2-Methoxy-4-cresol など17成分について同定できた。

1. 緒言

全国いたる所で松くい虫による松枯れが深刻化しつつある。その防除対策として、空中散布や伐倒駆除等が行われ、一方、伐採した被害材は一部チップ材等に利用されている他、燻蒸や焼却処分しているのが現状で有効な利用方法の開発が期待されている。

そこで、本研究では松くい虫被害材クロマツの有効利用方法の1つとして木炭製造を試み、細胞構造を維持したまま、比表面積や吸着活性等の特性を増大させる最適炭化条件を検討した。また、木炭の特性とその用途について調べ、さらに副産物として得られた木酢液についても成分分析を行い、その有効性及作用効果および利用についても検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 炭化実験

炭化に用いた実験装置を図1に示す。炭化炉は石英製乾留管(長さ:1000mm, 直径:130mm, 厚さ:10mm)を円筒型ヒ

ータで覆う構造になっている。円筒型ヒータは電気炉温度制御装置(M-P特型/Chino製)で温度コントロールを行った。また、別途温度センサを乾留管中央部に設け、炉内温度をモニタリングした。煙出口にはコンデンサを設け木酢液を採取した。試料は、鹿児島営林署から提供していただいた被害材(クロマツ)を使用し、原料仕込量は風乾500g(長さ:40~50mm, 直径:30~40mmのサイズ)に統一した。炭化は条件因子として、炭化温度・炭化時間・昇温速度の3つの影響を検討し、窒素雰囲気下(ガス流量:100ml/min)で行った。

2.2 物性評価試験

製造した木炭はその物性評価項目として、よう素吸着性能(JIS K 1474-1991 5.1.1.1)と比表面積(装置 Accusorb 2100E/Micromeritics製・B. E. T法)を測定した。一部のサンプルについて金蒸着後、走査型電子顕微鏡(JSM-5300 JEOL製)による表面観察を行った。また、水銀ポロシメータ(装置 POROSIMETER 2000 / CARLO ERBA製)で細孔径分布も求めた。

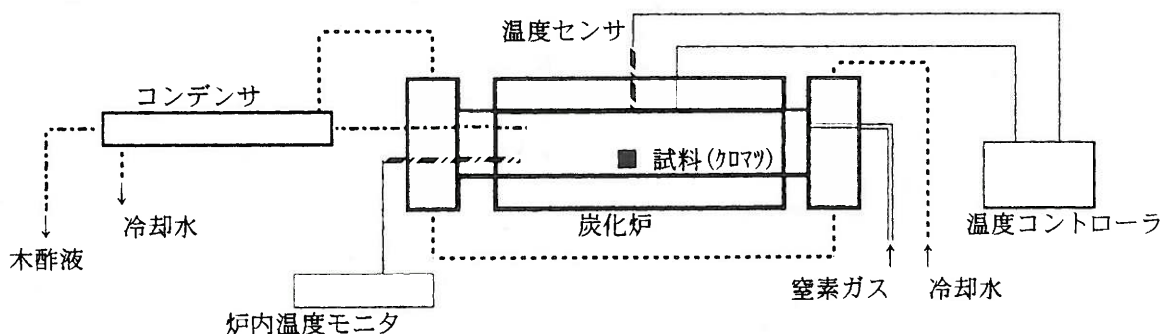


図1 炭化実験装置

*素材開発部, **前(有)クリエート, ***サニタリー(株)

2. 3 木酢液成分分析

炭化の副産物として得られた木酢液の成分分析は、ガスクロマトグラフを用いた。主成分の定量分析は、検出器FID(装置:263-50ガスクロマトグラフ HITACHI製)、分離カラム CP-Sil 88(50m×0.25mm, 0.2μm)で、60→230℃(5℃/min)昇温、スプリット比1/100の分析条件で行った。

また、酢酸エチル抽出部分の定性分析は、検出器MS(装置:ガスクロマトグラフ HP5890, HEWLETPACKARD製/質量分析 JMS-DX303 JEOL製)、分離カラム DB-5(30m×0.32mm, 0.25μm)で、100℃(1min保持)→230℃(10℃/min)昇温、スプリット比1/100の分析条件で行った。

3 結果および考察

3. 1 炭化実験

3. 1. 1 炭化温度の影響

室温から2℃/minの昇温速度で、炭化温度400~750℃まで昇温し、その炭化温度を3時間一定としたときの炭化条件での比表面積・よう素吸着性能に及ぼす影響について調べた結果を図2に示した。

比表面積とよう素吸着性能は炭化温度の上昇とともに増大し、650℃付近で極大となり、それ以上の温度では減少する傾向にあった。高温側で低下する原因は木炭の熱収縮が起こるためと考えられ、吸着性能が最大を示す炭化温度は650℃付近にあると推測された。

また、その極大値は比表面積で490m²/g、よう素吸着性能で450mg/gと非常に吸着性能に富む木炭が得られた。なお、木炭収量は炭化温度の上昇にともない減少し400℃以上では約24%と安定した。これは、一般的に160~450℃で熱分解が起こるといわれているが、今回は、400℃で熱分解

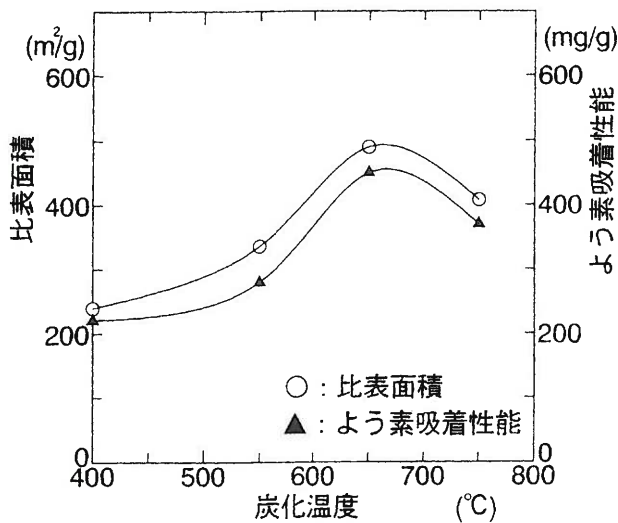


図2 比表面積・よう素吸着性能に及ぼす炭化温度の影響
(炭化時間3時間, 昇温速度2℃/min)

がほぼ終焉を迎えたことで、成分の留出がなくなったことが考えられる。また、阿部ら¹⁾はこの現象を一部の揮発性成分が炭化温度の上昇と共に炭素化し、固定化されると考えている。

3. 1. 2 炭化時間の影響

昇温速度2℃/minで室温から炭化温度650℃まで昇温し、炭化時間による影響を調べた。そのときの比表面積・よう素吸着性能に及ぼす影響の結果を図3に示した。

いずれも炭化時間が2時間以内ではその物性値は低いが、2時間以上になると徐々に増加した。これは、吸着に必要なマイクロ孔が増えたことによると推察される。炭化時間5時間では比表面積530m²/g、よう素吸着性能550mg/gとなり、この物性値は、各木炭とクロマツ炭の比表面積とよう素吸着性能を比較した表1の結果からも最大級の数値を示した。

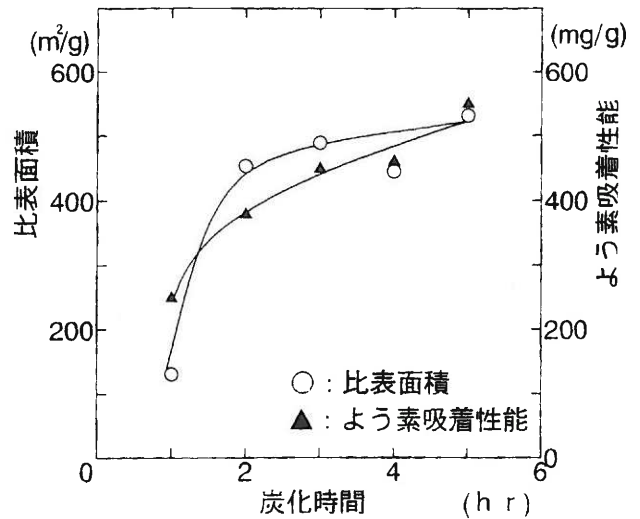


図3 比表面積・よう素吸着性能に及ぼす炭化時間の影響
(炭化温度650℃ 昇温速度2℃/min)

表1 各木炭とクロマツ炭の比表面積とよう素吸着性能

木炭の種類	比表面積 (m ² /g)	よう素吸着性能 (mg/g)
カシ炭	78	60
備長炭	87	100
オガライト炭	22	10
雑木炭	111	130
竹炭(モウリウチ) *	375	170
クロマツ炭 *	490	450
クロマツ炭 **	440	450
クロマツ炭 ***	530	550

* 炭化温度650℃, 炭化時間3時間

** 炭化温度650℃, 炭化時間4時間

***炭化温度650℃, 炭化時間5時間

3. 1. 3 昇温速度の影響

室温から650℃まで1~15℃/minの範囲で昇温速度を変化させて炭化し、木質構造への影響を調べた。その評価は電子顕微鏡で組織を観察し、図4に示した。

その結果、高速昇温を行うほど炭化物の表面が粗くかつもろい状態となり、低速昇温ほど密な構造を残した炭化物が得られた。つまり、昇温速度2℃/min以下では、クロマツ自身の仮道管構造が維持されマクロ構造が整然とした堅い木炭が得られ、木炭収量も24w/w%と高かった。一方5℃/min以上になると、仮道管構造が歪むとともに細胞壁も徐々に薄くなっていった。さらに、15℃/minの高速昇温になると、軽く触れるだけでその形状が崩れるほど極めてもろく、収量も14w/w%へ減少した。電子顕微鏡でも、細胞壁に空洞が生じたり、大きな亀裂や破損状態が観察されることから、炭化における高速昇温は組織構造のぜい弱化や収量低下につながる事が確認できた。

炭化は、有機物が加熱によって分解と重縮合等を繰り返して、炭素が濃縮される化学反応の総称といわれている²⁾。5℃/min以上の高速昇温の場合、試料内において短時間で発生する熱分解による成分の濃度や分圧が高いために、それが系外へ拡散・放出される際、細胞壁が破損されると考える。これに対し、昇温速度2℃/min以下の低速昇温はその熱分解反応の速度が緩慢なために、熱分解物成分の濃度や分圧が低く、クロマツの細胞壁である仮道管をほとんど損傷させることなく、炭化されると考える。これらのことから、細胞壁構造を残した堅い木炭を製造する場合は、より低速で昇温することが重要であることが分かった。

3. 2 木炭のマクロ孔の細孔分布

クロマツのマクロ孔の細孔分布を、市販品である備長炭やカシ炭と比較して、水銀圧ポロシメータで測定した結果を表2に示した。針葉樹であるクロマツのマクロ構造は広葉樹であるカシ炭（黒炭）や高温炭化の備長炭と比較しても細孔容積が大きく、平均細孔径で2.8倍~5倍の大きさを有する木炭であるといえる。

この細孔は、吸着質分子を外部から内部へ速やかに輸送する役割を果たし、導入・拡散あるいは輸送孔といわれている²⁾。さらに、前述の分析結果から比表面積やよう素吸着性能も大きいことから、マクロ孔・ミクロ孔ともに発達した吸着・脱着反応性に富む木炭が得られた。

表2 木炭のマクロ孔の細孔分布 細孔容積(ml/g)

木炭の種類	クロマツ炭	備長炭	カシ炭
細孔径(μm)	650℃炭化	1000℃炭化	600℃炭化
0.01~0.05	0.067	0.063	0.130
0.05~0.10	0.001	0.021	0.051
0.10~0.50	0.030	0.114	0.420
0.50~1.0	0.019	0.072	0.019
1.0~5.0	0.971	0.021	0.130
5.0~10.0	0.281	0.005	0.011
10.0~20.0	0.123	0.007	0.014
20.0~	0.193	0.076	0.149
total	1.625	0.316	0.925
平均細孔径(μm)	2.523	0.053	0.091

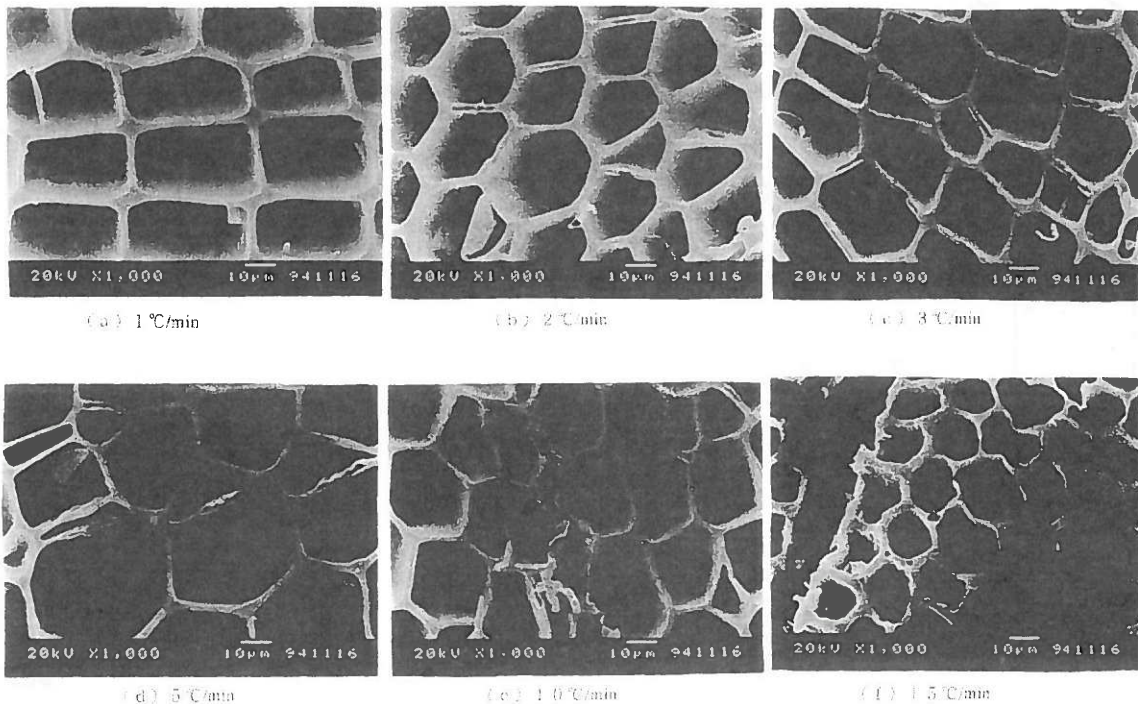


図4 昇温速度を変化させたクロマツ炭木質構造の電子顕微鏡写真

また、1.0~10.0 μ mの細孔径が多く存在するため、微生物のサイズ(1~5 μ m)からすると住み家として適する大きさと考えられ、微生物担体として水処理の浄化材や土壌改良材としても有望であると推察できた。

3.3 木酢液の分析

3.3.1 木酢液の留出

昇温速度1 $^{\circ}$ C/minで650 $^{\circ}$ Cまで炭化した場合の木酢液留出パターンを図5に示す。この条件は、低速昇温であるため温度追従性の良い留出が起きていると考えられる。木酢液は180 $^{\circ}$ C付近から顕著に留出が始まり、300 $^{\circ}$ C付近で急激に流出量が増大し昇温終了付近まで続き、総木酢液量は原料仕込量の45v/w%であった。

木材のセルロース、ヘミセルロース、リグニンの主要3成分の熱分解による留出過程では、180~300 $^{\circ}$ Cでヘミセルロースが、次いでセルロースが240~400 $^{\circ}$ Cで熱分解を受け、この2成分から有機酸やアルコール類が生成され、280~550 $^{\circ}$ Cでリグニンからフェノール成分が生成されるといわれている³⁾。また、クロマツにはリグニンが27~31%と広葉

樹(リグニン 17~28%)等の樹木と比較的して多く含まれている⁴⁾。このため、300 $^{\circ}$ C以上で得られる留出量が多いことから、木酢液にもリグニンの分解成分であるフェノール成分が多いことが予想された。

3.3.2 木酢液成分分析

クロマツの炭化過程で副産物として得られた木酢液は、pHが2.2(25 $^{\circ}$ C)で酸性を示した。その主成分について、定量分析を行ったところ、Methanolが1.3%、Acetic acidが6.1%、Hydroxyacetoneが1.9%の濃度で含まれていた。次いで、Furfural、2-Methoxy-4-cresol、Guaiacolが0.3%程度含まれていた。

さらに、酢酸エチル抽出部分について定性分析を行ったところ、17成分が同定できた。その結果を表3と図6に示した。全体的にリグニンの分解成分であるフェノール性成分が多く検出された。木酢液には成長促進作用と阻害作用という相反する2面性が知られているが、過去の報告例⁵⁾から考察すると、クロマツから得られた木酢液は阻害作用の強い木酢液であると推測された。

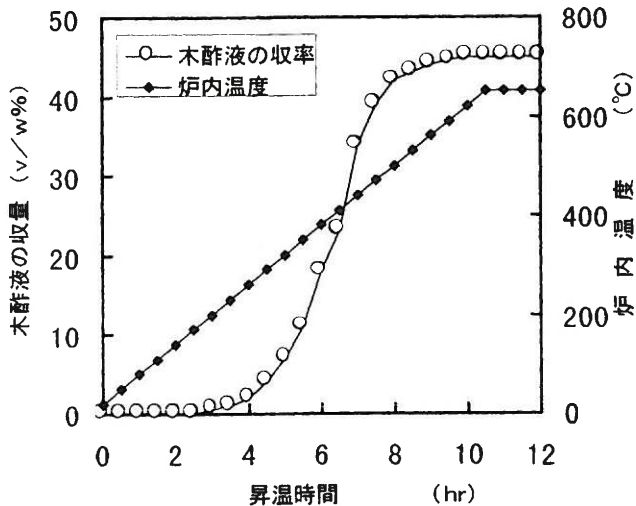


図5 木酢液の留出パターン (昇温速度1 $^{\circ}$ C/min)

表3 木酢液の成分分析 (定性分析)

中性成分	1:Furfural	3:5-Methyl-furfural
アルコール成分	2:Furfuryl alcohol	
フェノール性成分	4:Phenol	5:Cyclotene
	6:Guaiacol	
	7:Catechol	8:2-Methoxy-4-cresol
	9:4-Ethyl guaiacol	10:Vanillin
	11:Isoeugenol	12:4-Propyl guaiacol
	13:Aceto guaiacol	
	14:Methyl vanillate	
	15:Guaiacyl acetone	
	16:Ethyl vanillylether	
酸性成分	17:3-Methoxy cinnamic acid	

(番号は図6のグラフのピーク番号)

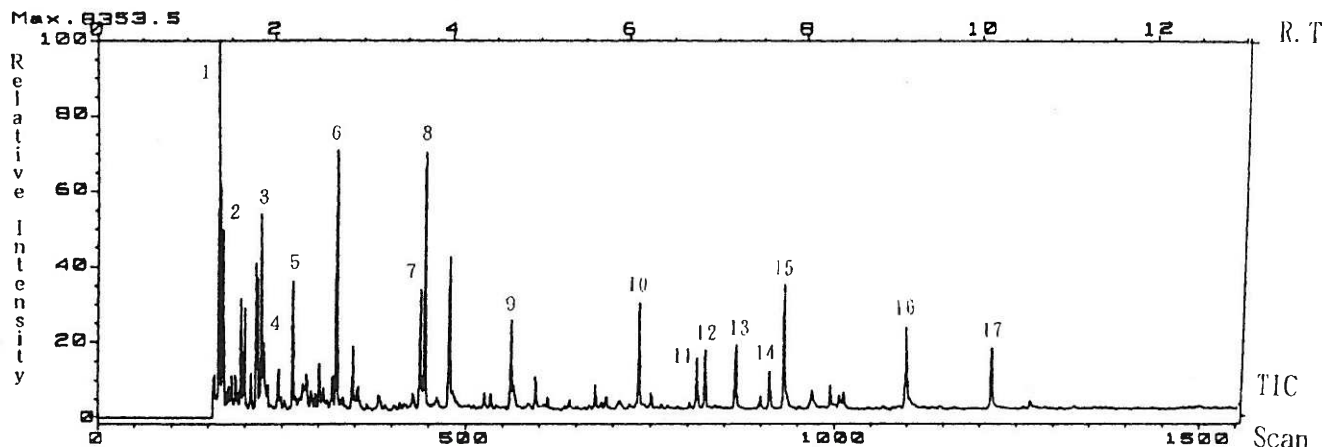


図6 木酢液のガスクロマトグラフ

4. 結 言

クロマツ被害材を利用して炭化試験を行ったところ、以下のような知見が得られた。

- (1) クロマツ被害材から吸着性能に富む木炭を得ることができた。炭化温度650℃、炭化時間5時間、昇温速度2℃/minの炭化条件で、よう素吸着性能550mg/g、比表面積530m²/g (B. E. T法)と木炭として最大級のミクロ孔を発達させることができた。
- (2) 低速昇温で得られた炭化物は、針葉樹特有の大きな細胞組織を維持した堅固な木炭で、収量は24w/w%であった。一方、高速昇温で得られた炭化物は、その収量は14w/w%と低く、組織構造はぜい弱化したもろい木炭で、空洞や亀裂も観察できた。
- (3) 炭化物は細孔容積が大きく、マクロ構造も発達していることから、ミクロ構造とあわせて、吸着・脱着反応性に富む木炭と考えられた。

また、そのマクロ構造は微生物の住み家には適するサイズであり、微生物担体として水処理の浄化材や土壌改良材としても有望であることが推察できた。

- (4) クロマツの炭化過程で副産物として得られた木酢液の主成分はAcetic acid, Methanol, Hydroxyacetone の3成分で定量分析ができた。次いで、定性分析からFurfural, Guaiacol, 2-Methoxy-4-cresolなど17成分が同定できた。主成分のほとんどは成長阻害性が強く、雑草防除剤、殺虫剤に効果があると考えられた。

謝 辞

本研究を行うにあたり、鹿児島営林署や全国木炭協会の方にご協力をいただいた。ここに、謝意を表わします。

参 考 文 献

- 1) 阿部郁夫：炭素，160，247-254(1993)
- 2) 真田雄三ら：”新版活性炭”講談社(1993)p18~44
- 3) 谷田貝光克ら：”簡易炭化法と炭化生成物の新しい利用”(財)林業科学技術振興所(1991)p43~44
- 4) 中野準三ら：”木材化学”，ユニ出版(1983)p10~11
- 5) 谷田貝光克ら：木材学会誌，35，564-571(1989)
- 6) 谷田貝光克ら：木材学会誌，35，1021-1028(1989)