

湿式炭化用途展開に向けた技術検証

Technical Verification for Expanding the Applications of Hydrothermal Carbonization

川嶋 淳*・片山裕美子*・多田三葉美**

Jun Kawashima・Yumiko Katayama・Minami Tada

バイオマスの炭化物であるハイドロチャーとバイオチャーの特徴や差異について調査し、適する利活用分野について検討した。

本研究では、様々な湿潤系バイオマスを対象として湿式炭化によりハイドロチャーを製造し、原料選定および処理条件検討に資するデータベースを構築した。その結果、ハイドロチャーの発熱量は原料中の有機分および灰分と強い関係を示し、処理温度が炭化特性を支配する主要因子であることを確認した。さらに湿式炭化の副生物である脱水ろ液の利用検討として植害試験を行い、肥料として利用できる可能性が示唆された。

This study investigated the characteristics of hydrochar and biochar, which are both biomass carbonized products. It also examined their differences and potential fields of application.

Hydrochar was produced by hydrothermal carbonization from a variety of wet biomass feedstocks, and a database was constructed to support feedstock selection and the optimization of processing conditions. The results showed a strong correlation between the calorific value of hydrochar and the organic matter and ash contents of the feedstock, which confirmed that the processing temperature is the main factor governing carbonization characteristics. Furthermore, phytotoxicity tests were conducted to evaluate the use of the dewatering filtrate, a by-product of the hydrothermal carbonization process. The results suggested the potential use of the filtrate as a fertilizer.

Key Words :

カーボンニュートラル
湿 式 炭 化
バ イ オ 炭
湿 式 炭 化 物
未利用バイオマス燃料化
未利用バイオマス肥料化

Carbon neutrality
Hydrothermal carbonization
Biochar
Hydrochar
Fuel production from underutilized biomass
Fertilizer production from underutilized biomass

ま え が き

脱炭素の流れが加速する中、化石燃料に代わるカーボンニュートラル（CN）燃料として、バイオマス由来炭化物の需要が高まってきている。

これまでは木材や稲わらなどの含水率の低いバイオマスを酸素の少ない状態で高温処理して作られるバイオ炭（バイオチャー）が広く燃料として利用されていたが、CN 燃料需要の高まりから世界的に原料バイオマスの争奪戦が激化しており、バイオチャー製造に適した木質系バイオマスの大量入手が

困難な状況が発生している。

一方、農業残渣や家畜糞尿、食料・飲料残渣等の湿潤系バイオマスは含水率が高いことから炭化の前に予備乾燥が必要であり、燃料化には多大なエネルギーが必要であった。このため炭化原料としての利活用はほとんど行われず、産業廃棄物として処分されることが多かった。

当社が下水汚泥の燃料化を目的として開発を進めている「湿式炭化」は、湿潤状態のバイオマスを低エネルギーで炭化できる技術である。この技術を適用

*技術開発センター 技術開発部 資源循環技術室

**エンジニアリング本部 プロジェクト部 脱炭素設計グループ

して作られる炭化物（ハイドロチャー）は、バイオチャーに替わる CN 燃料としての利活用が有望視されている。

本報では、バイオチャーとハイドロチャーの特徴・差異について解説し、未利用であった下水汚泥や前述のような含水率の高いバイオマスから製造されたハイドロチャーについて得られた知見、ならびに湿式炭化の副生物である脱水ろ液の利活用検討結果について報告する。

1. バイオチャーとハイドロチャーの特徴

1.1 製造方法

バイオマスを炭化する際の方式と処理温度の違いにより、生成された炭化物はバイオチャーとハイドロチャーに分類される。製造方法の違いを表1に示す。

バイオチャーは350℃以上で生成されるのに対し、¹⁾ハイドロチャーは180～320℃の比較的低温の液中で加圧された水熱条件下で生成される。^{2,3)}この温度条件の違いにより、バイオチャーは低含水原料、ハイドロチャーは高含水原料に適する特性を有する。

1.2 構造および物性の違い

バイオチャーとハイドロチャーの本質的な差異は、炭素構造および化学組成にある。炭化物の構造の違いを表2、物性の違いを表3に示す。

バイオチャーは芳香族炭素（PAC: Polycyclic Aromatic Carbons）を多く含む安定な構造を有するのに対し、ハイドロチャーはアルキル構造や親水性

官能基を多く含む不安定な構造を有する。この構造差により、土壤中においてバイオチャーは分解されにくく高い炭素固定能を示す一方、ハイドロチャーは分解されやすく炭素が再放出されやすい。⁴⁾

このような構造・物性の違いは、両者の炭素固定性能および用途適性に直接影響を与える。炭化物の100年炭素残存率イメージを図1に示す。⁵⁾

バイオチャーは燃料利用のほか、高い安定性に起因して長期炭素固定や土壌改良用途に適するのに対し、ハイドロチャーは反応性の高さや低灰分特性を活かし、燃料利用や湿潤バイオマス処理との親和性が高い。加えて、湿式炭化では無機成分の一部が液相へ移行するため、比較的灰分が少ない。以上を踏まえると、バイオチャーは長期炭素固定および土壌改良用途に適し、ハイドロチャーは、燃料利用や湿潤バイオマス処理に適する。

1.3 バイオチャー・ハイドロチャーの品質の違い

各種原料をバイオチャー・ハイドロチャーに処理した際の品質の違いを表4に示す。^{6,7,8)}

炭化物の高位発熱量は、同じ原料の場合、ハイドロチャーの方がやや多い傾向は認められたが、大きな差は認められない。

灰分については、ハイドロチャーでは液相側に抜ける性質があり、炭化物に含まれる量は少なくなる。バイオチャーに比べて、CIなど燃焼炉に悪影響を及ぼす無機成分を低減することが可能である。

下水消化汚泥を原料とした場合、バイオチャーは400℃で15分の熱分解処理により製造されるのに対し

表1 炭化物 製造方法の違い

炭化物	製造方法	過した原料	備考
バイオチャー	燃焼しない炭素濃度の下、350℃超の温度でバイオマスを加熱して作られる固形物	水分少ないもの	ICPPガイドラインの定義
ハイドロチャー	主に高水分（70～90%）のバイオマスを前乾燥、前処理なしで、亜臨界温度（180～320℃）と自生圧力（2～6 MPa）で、5～240分間処理したあと、固液分離して得る。	水分多いもの	水溶性成分の一部は液相に移行する

表2 炭化物の構造の違い

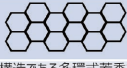
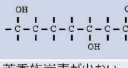
	バイオチャー	ハイドロチャー
炭素骨格	 H/Cが低い	 H/Cが高い
説明	安定した構造である多環式芳香族化合物(PAC)を多く含む ※バイオ炭のうち約75%がPACと言われる ⁴⁾ ⇒ 分解しづらく炭素が固定されやすい	芳香族炭素が少ない アルキル部分を多く含む 親水性官能基を多く含む ⇒ 分解しやすく炭素が放出されやすい

表3 炭化物 物性の違い

性状	バイオチャー	ハイドロチャー	備考
多孔性、比表面積	多孔性、比表面積大	密実、比表面積小	バイオチャーのほうがメタン発酵促進効果が高い傾向あり
形態	グラファイト様層	球状粒子	(→比表面積大きく微生物の棲家になる)
構造	芳香族基	アルキル基	バイオチャーの方が安定で炭素固定化能高い
C含有率	60-80 wt. %	58-64 wt. %	バイオチャーの方が炭化率が高い
H/C	<1.5*	<2.3	*欧州のカーボンクレジットにおけるバイオ炭規格のH/Cは<0.7で、専門家のなかでも定義に違いあり
O/C	<0.7	<1.7	
pH	アルカリ性	酸性	
灰分	残存	脱灰（液相側に移動）	

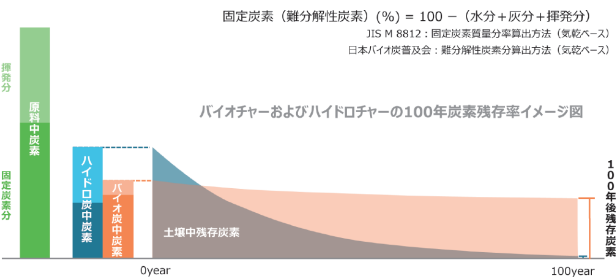


図1 炭化物100年炭素残存率イメージ

表4 各種原料のバイオチャー・ハイドロチャー品質の違い

分類	原料	反応温度 ℃	反応時間 min	固形分 回収率 %	灰分 %	H/C	O/C	高位 発熱量 MJ/kg	引用元
バイオチャー	大麦わら	400	120	31	13.4	0.40	0.11	26.02	文献6
	農業残渣 消化汚泥	500	60	33.1	24.6	0.50	0.07	24.64	文献7
	下水汚泥	450	60	60.99	41.99	0.72	0.11	16.57	文献8
	下水消化汚泥	400 [※]	15 [※]	57.4	47.6	0.98	0.16	15.24	試験結果
ハイドロチャー	大麦わら	250	120	37	0.43	0.86	0.21	27.49	文献6
	農業残渣 消化汚泥	250	180	51	12.3	1.06	0.20	26.47	文献7
	下水汚泥	180	60	62.32	34.51	1.21	0.14	19.75	文献8
	下水消化汚泥	170 [※]	120 [※]	42.1	35.4	1.59	0.32	17.45	試験結果

※ 回分式試験データ取得時の条件

し、ハイドロチャーは170℃で120分の湿式炭化処理により製造される。バイオチャーは固形分回収率が57.4%と高く、炭素化の指標であるH/C比およびO/C比がそれぞれ0.98、0.16と低いことから、ハイドロチャーより炭素濃縮が進行している。一方、ハイドロチャーはH/C比1.59、O/C比0.32と酸素および水を多く含み、固形分回収率は42.1%と低いものの、バイオチャーと比較して低温条件で製造可能である。また、ハイドロチャーでは無機成分が液相へ移行するため灰分含有率が低くなる傾向が見られた。

2. ハイドロチャーデータベースについて

2.1 目的

本検討では、農業残渣、食品残渣、家畜糞尿、一廃系廃棄物およびそれらのメタン発酵残渣を対象として湿式炭化試験を実施し、得られた炭化物の性状データを整理・蓄積することで、原料特性と炭化物性状の関係性を明らかにすることを目的とした。併せて、得られた知見を体系化し、原料選定および処理条件検討に資するデータベースを構築した。

2.2 データベース構築の概要

湿潤系バイオマス各種原料を対象とした湿式炭化試験を実施し、炭化物および脱水ろ液の性状データを統一的に整理することでデータベースを構築した。

原料は、農業残渣（もみ殻、麦わら等）、飲料粕（コーヒー粕、ビール粕等）を含む食品残渣、家畜糞尿、一廃系廃棄物に加え、これらのメタン発酵残渣を含む多様なバイオマスを対象とした。バイオマス原料の略称と正式名称を表5に示す。

取得項目は、炭化物については高位発熱量、収率、含水率、元素組成（C、H、O等）、固定炭素および揮発分とし、脱水ろ液については有機物濃度とした。また、試験条件は温度170～230℃、処理時間2～8時間、酸添加の有無を主要な変動因子として整理し、条件差による影響も含めてデータベース化した。

2.3 湿式炭化試験結果

2.3.1 原料と炭化物の発熱量の関係

原料の高位発熱量とハイドロチャーの高位発熱量

表5 バイオマス原料略称と正式名称

略称	正式名称	備考
DDGS	Distillers Dried Grains with Solubles	エタノール製造時の蒸留粕（飼料原料）
DCS	Digested Corn Stover	コーンストバーのメタン発酵消化残渣
CS	Corn Stover	トウモロコシの茎葉などの非食部
MBG	Mexican Bagasse	メキシコ産サトウキビ搾りかす
CSG	Corn Stover Stalk	コーンストバーの茎部分
CGF	Corn Gluten Feed	トウモロコシ由来の飼料副産物
PS	Paper Sludge	製紙時に出る短繊維・無機物の濃縮・脱水物
フムス	humus	バイオマスのメタン発酵残渣物

（乾燥ベース）の関係を原料種別に図2～図4に示す。原料と炭化物の発熱量には概ね正の相関が見られ、原料中の有機成分が高いほど炭化物の発熱量が高くなる傾向が確認された。原料の種類ごとに分類して評価したところ、下記の通りとなった。

- ・農業残渣：原料の高位発熱量とハイドロチャーの高位発熱量に正の相関が確認された。

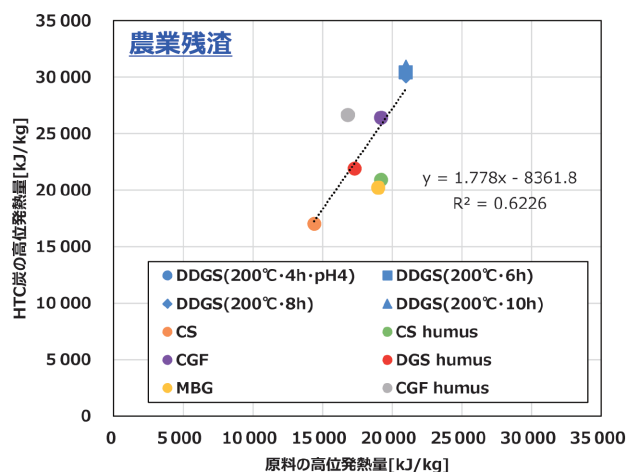


図2 農業残渣の原料－湿式炭化物 高位発熱量の関係

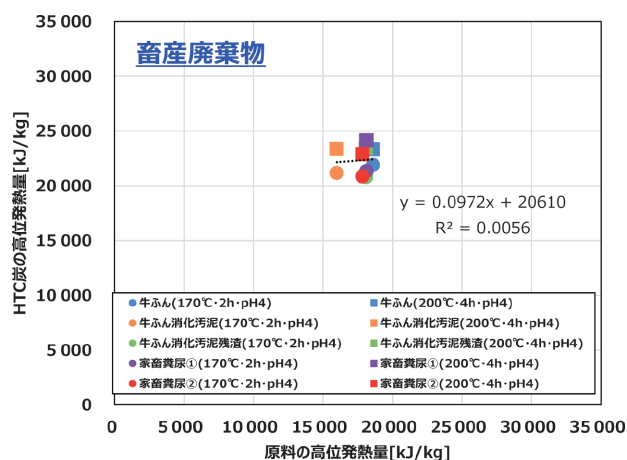


図3 畜産廃棄物の原料－湿式炭化物 高位発熱量の関係

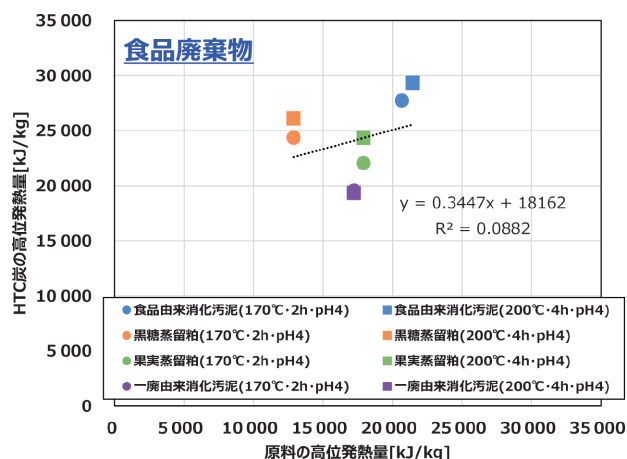


図4 食品廃棄物の原料－湿式炭化物 高位発熱量の関係

- ・畜産廃棄物：原料の高位発熱量に関わらずハイドロチャーの高位発熱量は20 000~25 000 kJ/kg の範囲であった。
 - ・食品廃棄物：一部を除き原料の高位発熱量とハイドロチャーの高位発熱量に正の相関が確認された。
- 食品廃棄物において原料の高位発熱量が低いにも

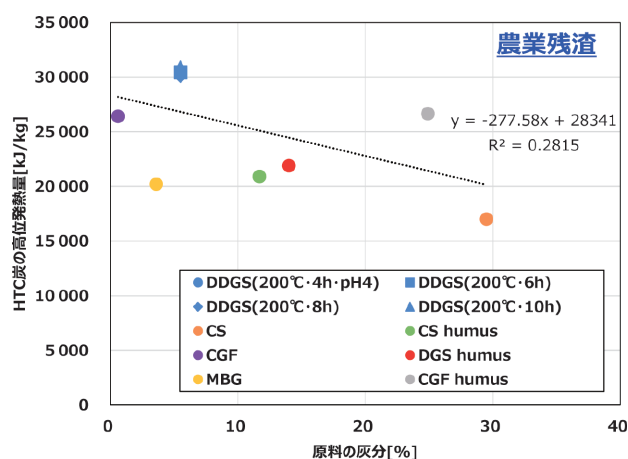


図5 農業残渣の原料灰分－ハイドロチャー高位発熱量の関係

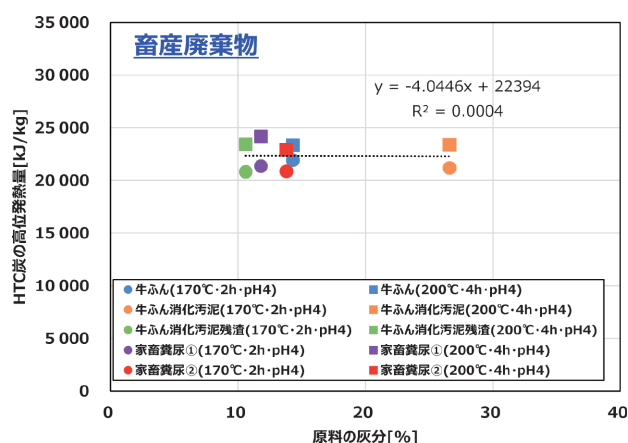


図6 畜産廃棄物の原料灰分－ハイドロチャー高位発熱量の関係

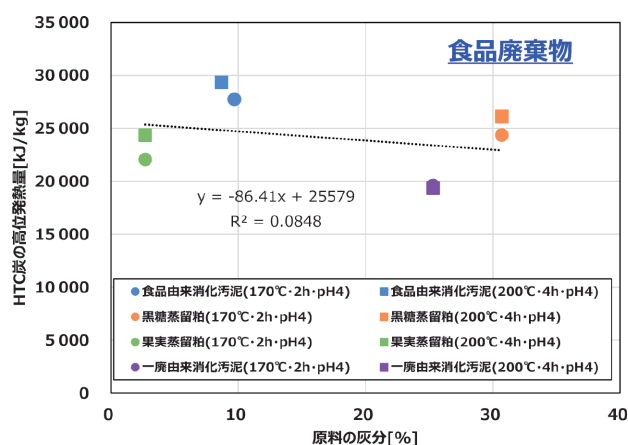


図7 食品廃棄物の原料灰分－ハイドロチャー高位発熱量の関係

関わらず炭化物の高位発熱量が高い一部原料については、分析結果から原料中に溶解性の灰分が非常に高く、炭化後の脱水にてろ液側に溶解性灰分が移行したことが主な要因と考えられる。

2.3.2 原料灰分と炭化物発熱量の関係

原料の灰分とハイドロチャーの高位発熱量の関係を原料種別に図5～図7に示す。農業残渣由来の原料では灰分が高い原料ほど炭化物の発熱量が低下する傾向が見られ、灰分含有量が炭化物の燃料特性に大きく影響することが確認された。畜産廃棄物では2.3.1の記載とも関連するが、原料の灰分量に関わらず高位発熱量は20 000~25 000 kJ/kg の範囲であった。食品廃棄物では相関が見られなかったが、これは他と比較し原料種にばらつきが大きいためと考えられる。

2.3.3 炭化物収率

全原料に対する炭化物収率を図8に示す。収率は原料によって大きくばらつき、一定の傾向は確認されなかった。一方で処理条件については温度を高く、時間を長くするほど収率が下がる傾向となった。その分、炭化が進み発熱量は向上すると考えられる。

2.3.4 原料分類別の炭化特性

原料とハイドロチャーの高位発熱量の相関を図9に示す。原料を種類別に整理すると、農業残渣および飲料粕（コーヒー粕、ビール粕等）は約25 000～30 000 kJ/kg 程度と高い発熱量を示す傾向が確認された。一方、汚泥や家畜糞尿等の灰分の高い原料では、炭化物の発熱量が約15 000～24 000 kJ/kg と相対的に低くなる傾向が見られた。

2.3.5 処理条件がハイドロチャー性状に与える影響

CS フムス（トウモロコシの茎葉のメタン発酵残渣）を対象とした処理条件の影響を表6に示す。処理温度条件の変化による影響として、170℃～200℃の範囲では処理時間、硫酸添加の有無による発熱量への影響はほとんどなく、230℃まで温度を上げることで発熱量が大幅に増加した。また、見た目にも明らかに炭化が進んでいることが確認できた。一方、酸添加による影響として、炭化物の高位発熱量が500～900 kJ/kg 程度上昇する傾向が見られた。また、収率については酸添加無し・200℃条件の系に着目すると、処理時間が4時間から6時間に延長されると収率が5.1ポイント低下したが、さらに8時間に延長されると4時間のときに対し11.1ポイント増加した。このことから、分解され溶解した有機物が処理時間の延長に伴い炭化物に転換されることが示され、適切な処理時間を選択することで収率を最大化できる可能性が示唆された。

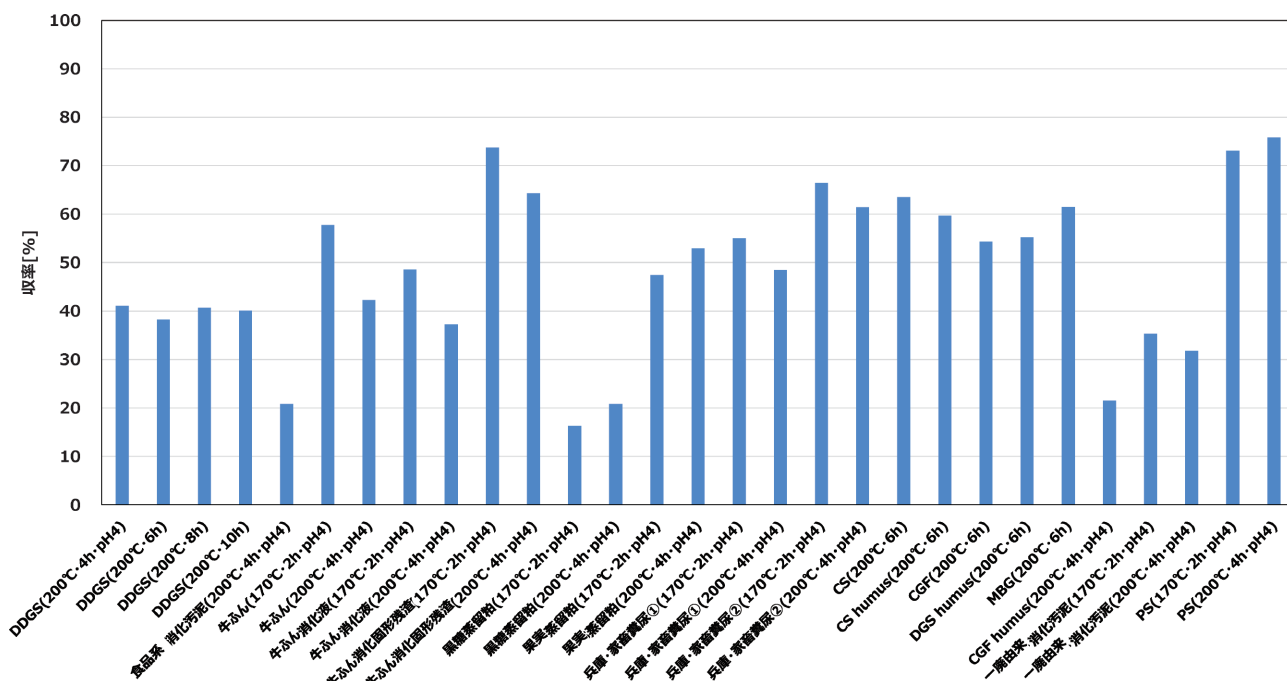


図8 原料別ハイドロチャー収率

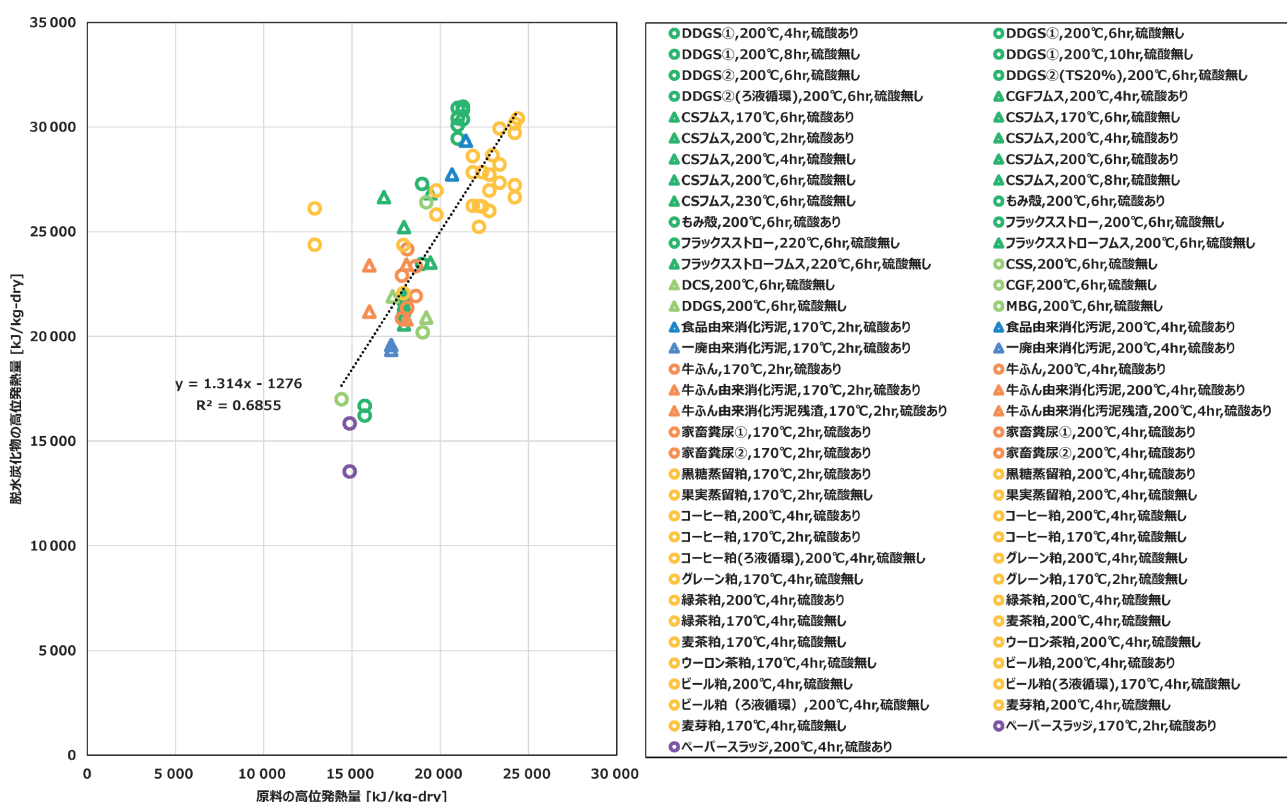


図9 原料－ハイドロチャーの高位発熱量の相関

2.3.6 炭化物の元素組成変化

炭化物の O/C 比および H/C 比の関係を図10～図13に示す。湿式炭化処理により O/C 比および H/C 比はいずれも低下し、炭素濃度の高い固体燃料へと変化する傾向が確認された。このことから、湿式炭化はバイオマスの燃料特性向上に有効であると考え

られる。⁹⁾

2.4 考察

本検討により、湿式炭化における炭化物性状は主として原料特性に大きく依存することが確認された。特に灰分含有量および有機分量が発熱量に影響する傾向を示したが、その影響の程度は原料分類に

表6 湿式炭化条件が hidrochar 性状に与える影響

温度 (°C)	170	170	200	200	200	200	200	200	230
処理時間 (hr)	6	6	2	4	4	6	6	8	6
原料添加	あり	無し	あり	あり	無し	あり	無し	無し	無し
HTC 炭の高位発熱 (kJ/kg)	21 420	20 570	21 768	21 951	21 349	21 529	21 022	21 282	25 208
HTC 炭の含水率 (%)	52.3	49.5	50.7	49.6	52.4	53	49.2	52.2	50.9
収率 (%)	81	70.4	77.6	72.1	73.7	56.4	68.6	84.8	47.6
炭化物外観									

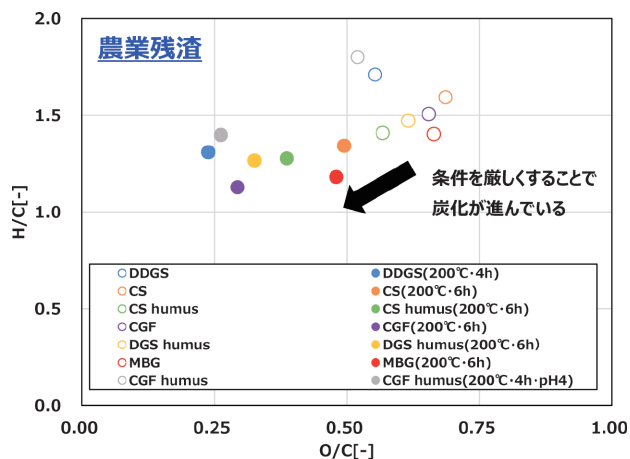


図10 農業残渣 hidrochar の O/C 比および H/C 比の関係

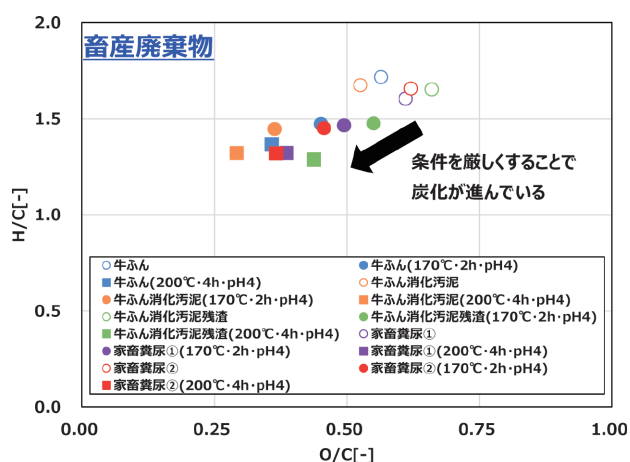


図11 畜産廃棄物 hidrochar の O/C 比および H/C 比の関係

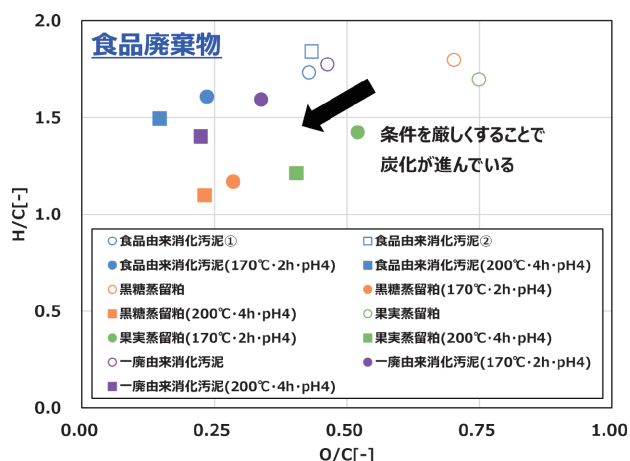


図12 食品廃棄物 hidrochar の O/C 比および H/C 比の関係

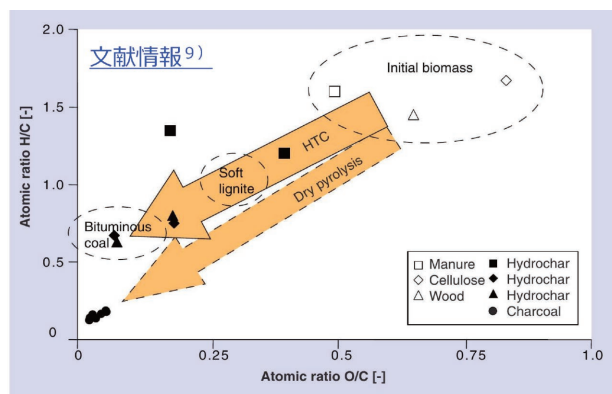


図13 農業残渣 hidrochar の O/C 比および H/C 比の関係 (文献情報)

よって異なった。農業残渣や飲料粕のような有機分の多い原料では高い発熱量が得られる一方、汚泥や家畜糞尿等の灰分が多い原料では相対的に低い発熱量となる傾向が見られた。このことから、原料選定においては灰分や有機分含有量を指標とした評価が有効であると考えられる。

また、処理条件の影響については、温度が炭化物性状を支配する主要因子であり、発熱量向上の観点では高温条件が有効であることが示された。

2.5 まとめ

本検討では、多様なバイオマス原料を対象とした湿式炭化試験データを整理し、39種類の原料について原料特性と炭化物性状の関係を体系的に整理したデータベースを構築した。その結果、炭化物の発熱量は原料の有機分および灰分に強く依存すること、また処理条件としては温度が主要な支配因子であることを確認した。これらの知見は、原料選定およびプロセス設計に有用な基礎情報となる。

3. 脱水ろ液の肥料利用検討

3.1 目的

湿式炭化の固液分離で発生する脱水ろ液には、反応により溶出した有機物および無機塩類が含まれる。様々なバイオマス由来の脱水ろ液成分を調査したところ、肥料の主要栄養成分である窒素、リン、カリウムが含有されていることが見出されたことから、肥料としての利用可能性があると考えられる。脱水ろ液の肥料としての有効性を確認するため、植害試験を行った。

3.2 植害試験の概要

穀物由来のエタノール発酵残さ、コーヒー粕およびビール粕を原料とした湿式炭化脱水ろ液を真空蒸発により濃縮し、そのろ液の肥料適用性を評価するため、植害試験を実施した。

試験条件

- ・肥料の品質の確保等に関する法律において肥料登録するために必要な「植害試験」に準拠（但し、今回は8連ではなく4連で実施）。
- ・外的環境の影響を受けにくい室内（温度、日照を管理）で実施。
- ・供試作物はコマツナ。
- ・供試肥料区および対照肥料区にはそれぞれ同量の化成肥料を施用する。
- ・栽培期間は原則として播種後3週間。
発芽率、草丈、生体重などを測定・評価。

表7に試験に使用した脱水ろ液の窒素含有量を示す。対照系は化成肥料で窒素添加総量を施用し、窒素以外の成分が供試植物の生育に及ぼす影響について検討した。

3.3 植害試験結果

3.3.1 発芽阻害

図14に播種後7日目の発芽率の比較を示す。すべての試験区において発芽率は90%以上を示し、顕著な発芽阻害は確認されなかった。

3.3.2 根張り状況

図15に播種後21日目の底面部根張りの状況を示す。標準区とコーヒー粕区はポットの全面に満遍なく根が張っていたが、草丈と生体重量の値が比較的大きかった DDGS 区とビール粕区は底面側に根が集中していた。根張り状況に差異は認められるものの、地上部生育に顕著な影響は及ぼさないと考えられた。

3.3.3 地上部生育状況

図16に播種後日数別の供試植物の生育状況を示す。全ての脱水ろ液濃縮液において草丈および生体重量が対照区を上回り、肥料効果の有効性が示唆された。特に穀物由来のエタノール発酵残さ由来およびビール粕由来の脱水ろ液濃縮液では、高い生育促進効果が認められた。

図17にコーヒー粕由来脱水ろ液濃縮液投与区の生育状況を示す。播種後21日目に葉の白化症状が確認された。他の試験区では白化は確認されていないことから、コーヒー粕由来成分の蓄積による生理障害の可能性が示唆された。

3.4 まとめ

今回植害試験に供した3種類の湿式炭化脱水ろ液は一定の肥料効果を有する一方、原料によっては植物への生理障害の可能性が認められたため、肥料利用にあたっては原料ごとの適性評価が必要と考えられる。

湿式炭化脱水ろ液そのものは肥料としての有効成

表7 植害試験に使用した脱水ろ液の窒素含有量

資材	窒素含有量 (%)	100mg-N 相当添加量 (g/pot)	総量 (g, n=4)
DDGS 濃縮液	6.56	1.5	6.1
コーヒー粕 濃縮液	2.86	3.5	14
ビール粕 濃縮液	7.05	1.4	5.7

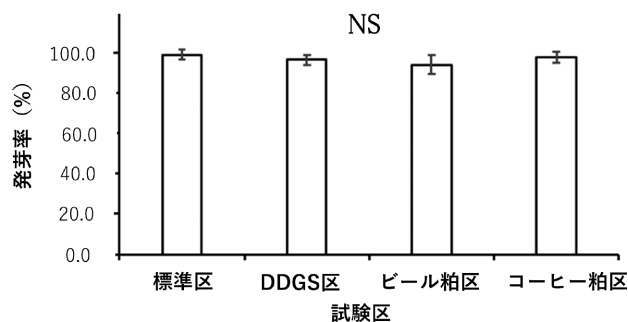


図14 播種後7日目の発芽率比較

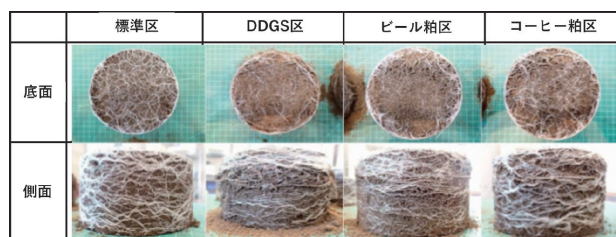
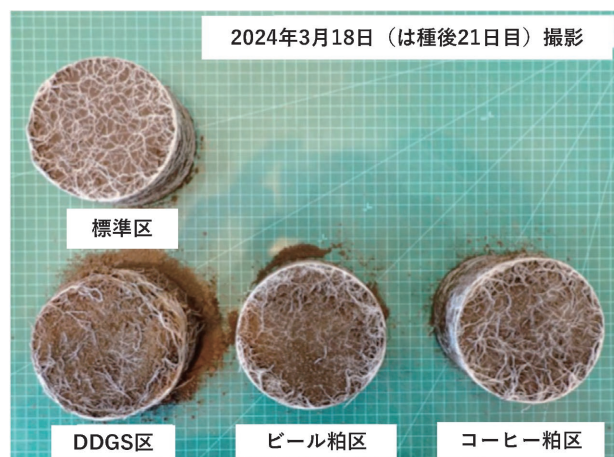


図15 播種後21日目の底面部根張りの状況

分濃度が希薄であり、肥料利用のためには濃縮が必要である。今回試験では濃縮手段として真空蒸発を適用したが、大量の脱水ろ液の濃縮にはより簡便で低エネルギーな技術適用が望まれる。脱水ろ液肥料利用のためには、肥料効果・肥料需要・コスト・濃縮技術等について検討や課題解決が必要であると考えられる。

播種後7日目



中間調査(播種後14日目)



最終調査(播種後21日目)



図16 播種後日数別の生育状況



図17 コーヒー粕区の生育状況

む す び

下水汚泥以外の湿潤系バイオマスの湿式炭化データを蓄積するとともに、脱水ろ液の肥料利用の可能性について検討した。今後、湿式炭化技術を様々な用途に展開するうえで、有用な基礎的情報が収集できたと考える。今後は本知見を活用し、食品残渣、農業残渣、家畜系廃棄物、下水汚泥など幅広い湿潤系バイオマスへの適用を進めることで、顧客の脱炭素化および循環型社会の実現に貢献していきたい。

[参考文献]

- 1) 岸本文紅, バイオ炭の農業利用と脱炭素～国内外の動向と今後の展望, 日本LCA学会誌, 18 (1): 36-42 (2022).
- 2) H. S. Kambo, et al., A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physicochemical properties and applications, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 45, p359-378 (2015).
- 3) M. T. Islam, et al., Recent Progress on Emerging Applications of Hydrochar, Energies, Vol. 15, (2022).
- 4) S. Masoumi et al., Hydrochar: A Review on Its Production Technologies and Applications, catalysts, Vol. 11, No. 8, 939 (2021).
- 5) Schmidt et al., Permanence of soil applied biochar, the Biochar Journal (2022).
- 6) Sevilla M, et al., "Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of CO₂: chemical and structural properties of the carbonized products", Biomass Bioenergy; (2011).
- 7) E. Miliotti, et al., "Lab-scale pyrolysis and hydrothermal carbonization of biomass digestate: Characterization of solid products and compliance with biochar standards", Biomass and Bioenergy; (2020).
- 8) M. Alipour, et al., "Bioavailability and eco-toxicity of heavy metals in chars produced from municipal sewage sludge decreased during pyrolysis and hydrothermal carbonization", Ecological Engineering; (2021).
- 9) Libra, Judy A, et al., "Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis", Biofuels; (2011).