

1. 緒言

活性炭は、古くから砂糖の脱色や環境浄化用の吸着剤として広く利用されてきた。最近では、ダイオキシン等の内分泌攪乱化学物質（環境ホルモン）除去への需要が増加している。活性炭の主な原料はヤシ殻や木炭および石炭である。一方、竹は生長が速く持続性に優れた天然資源であり、これを炭材に用いると環境破壊の負荷が小さいことから、竹炭が注目されている。本研究では竹を原料に活性炭の製造を試み、その細孔構造と吸着特性を調べ、活性炭の原料としての可能性を検討した。また環境ホルモンである4-ノニルフェノール（以下、NPと称す）の吸着除去特性についても調べた。

2. 実験

2-1. 竹炭の製造

原料の竹には直径10cm程度の未乾燥の^{もろそう}孟宗竹を使用した。これを約1cmの厚みで輪切りにし、さらに数片に切断したものをステンレス蓋付容器に入れ、電気炉内で5 /minの速度で600 まで昇温させ、その温度で2時間保持したのち放冷して竹炭を取り出した。

2-2. 竹活性炭の製造

活性炭は、木炭などの炭化物質の細孔をさらに発達させる、賦活という工程を経て製造される。工業的には高温で水蒸気を炭化物質に反応させることによって行う。本研究では賦活ガスとして水蒸気以外に、二酸化炭素や空気をを用いる方法も検討した。2-1で製造した竹炭を1.7~5.6mmの粒径に破碎したものを10gをロータリーキルンに挿入し、窒素ガスを100ml/minで流通しながら賦活温度の850 あるいは950 まで5 /minの速度で昇温させ、この温度で賦活ガス（H₂O - 220ml/min, CO₂ - 267ml/min, Air - 500ml/min）をそれぞれ所定時間導入した。その後、窒素ガスのみを通しながら冷却し、活性炭を取り出した。

2-3. ヨウ素吸着性能測定

竹活性炭の吸着性能を評価するために、JIS K1474に従って平衡濃度2.5g/Lでのヨウ素吸着量を求めた。

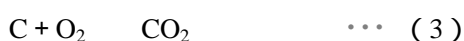
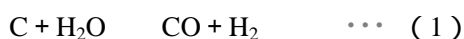
2-4. NPの吸着等温線の測定

45 μm以下に破碎した竹活性炭を濃度100 μg/LのNP水溶液とともにバイアル瓶に入れ、25 で12h以上振とうし吸着させた後、活性炭をろ別し、ろ液中のNPの残留濃度すなわち平衡濃度を蛍光分光光度計を用いて測定した。平衡吸着量は初濃度と残留濃度の差から求めた。

3. 結果及び考察

3-1. 竹活性炭の製造

竹を600 での炭化した結果23.8%の収率(生竹に対する竹炭の重量%)で竹炭を得た。これを原料にして3種類の賦活ガスを用いて活性炭を製造した結果をTable1に示す。賦活反応は(1),(2)式であり、固体状の炭素が賦活ガスと反応しガス化することによって微細孔が生成する。Air賦活の場合、(3)式の燃焼反応により生成したCO₂が賦活ガスになる。Table1より賦活ガスが異なっても、賦活温度が高くなるほど、また、賦活時間が長くなるほど反応が進行し賦活収率(竹炭に対する竹活性炭の重量%)が低下した。比較のためヤシ殻活性炭を製造したが、同収率では竹活性炭の方が高い吸着性能を与えた。Fig.1に収率とヨウ素吸着性能の



関係を示す。Fig.1 より収率が低下するほど微細孔が発達しヨウ素吸着性能が増加した。同じ吸着性能の活性炭を製造するとき、Air 賦活では H₂O 賦活や CO₂ 賦活に比べて収率が低下した。この原因は (3) 式の燃焼反応が微細孔の生成に寄与しなかったと考えられる。また、950 - H₂O - 2h, 850 - CO₂ - 2h 及び 850 - Air - 2h の竹活性炭の比表面積と細孔容積を測定した結果、それぞれ 1025, 1015, 1002m²/g, 0.46, 0.44, 0.44ml/g で賦活ガスが異なっても同じ細孔構造の活性炭を与えることがわかった。

Table1 Production of bamboo activated carbon and adsorption capacity for iodine

Raw material	Activation gas	Temp ()	Time (h)	Yield (%)	Adsorption for iodine (mg/g)
Bamboo	H ₂ O	850	3	65	1010
Bamboo	H ₂ O	950	1	86	240
Bamboo	H ₂ O	950	2	45	1090
Bamboo	H ₂ O	950	3	4	
Bamboo	CO ₂	850	2	63	1100
Bamboo	CO ₂	850	3	47	1260
Bamboo	CO ₂	950	1	47	1170
Coconut shell	CO ₂	950	1	52	520
Bamboo	Air	850	1	56	840
Bamboo	Air	850	2	40	1110
Bamboo	Air	950	0.5	59	670
Bamboo	Air	950	1	49	930
Bamboo	Air	950	2	0	

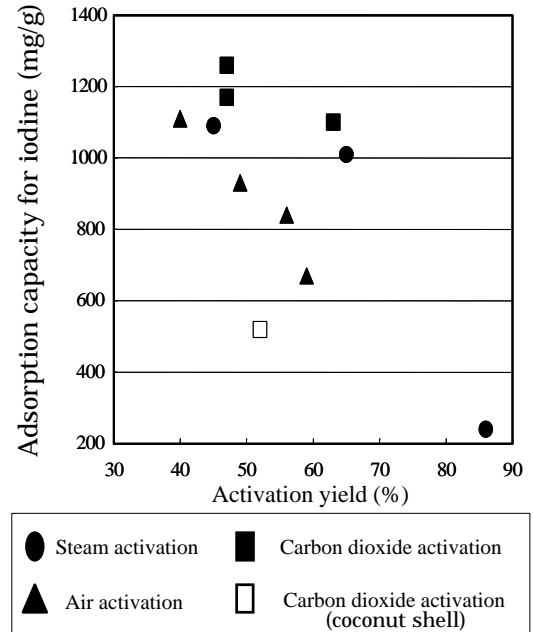


Fig.1 Relation between activation yield and adsorption capacity for iodine

3-2. NP の除去特性

Fig.2 に 850 - CO₂ - 2h, Fig.3 に 950 - Air - 0.5h 賦活の竹活性炭への NP の吸着等温線を示す。これは (4) 式に示す、Freundlich 吸着式で整理したものである。ここで X は吸着量 (mg/g), C は平衡濃度 (μg/l), K, 1/N

$$\log X = \log K + (1/N) \log C \quad (4)$$

は吸着定数である。極低濃度でも高い吸着量を示し、竹活性炭は NP を効率よく除去できることがわかった。

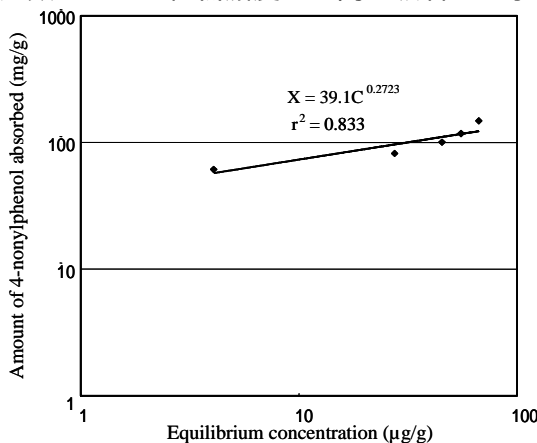


Fig.2 Adsorption isotherm of 4-nonylphenol onto bamboo activated carbon (carbon dioxide activation 850 -2h)

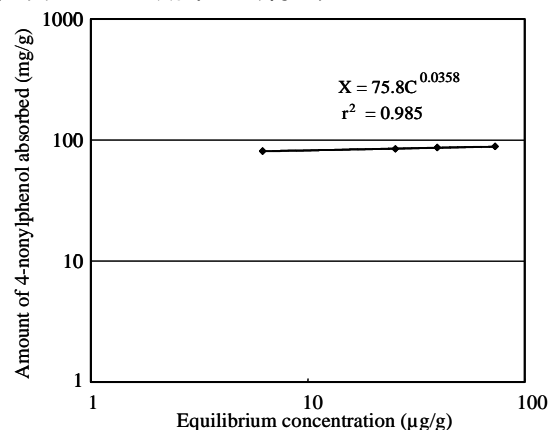


Fig.3 Adsorption isotherm of 4-nonylphenol onto bamboo activated carbon (Air activation 950 -0.5h)

4. 結言

竹は活性炭の原料として製造面や性能面からも適しており、今回試みた空気賦活でも従来の水蒸気賦活とほぼ同じ細孔構造の活性炭を製造することが可能である。また、竹活性炭は極低濃度の NP を吸着できる。