



様々なアルカリ塩の添加による竹からの炭化物の創製と吸着材利用の可能性について

Feasibility Study on Preparation of Charcoal from Bamboo Using Various Alkali Salts, and Its Utilization for Adsorbent

和嶋隆昌*・中畔幸二郎**

by Takaaki WAJIMA, and Kojiro NAKAAZE

原稿受理 2024 年 11 月 28 日 Received November 28, 2024

1. はじめに

竹産業は需要の減少や輸入品の増加により衰退し、国内にある竹林面積の約40万haのうち、約35万haは放置竹林となっている。竹の繁殖力は他の樹木と比べてはるかに早く、その繁殖力のため、放置竹林による既存の森林の破壊や地滑りの誘発、住宅敷地内での繁殖といった被害が予想される。一方で、その繁殖力をうまく活用すれば、竹は枯渇しない天然資源として利用可能である。竹の利用法としてバイオマス燃料があるが、竹は成長する際に地中から多くのシリカ(SiO_2)を吸収するイネ科の植物であり、バイオマス燃料として利用する際、シリカに起因するクラッキングが発生し炉や煙突に悪影響が生じる。一方で、シリカは工業的に広く使われており、工業国である日本にとってその確保は重要な課題である。既存の研究で、イネ科の植物であるイネのもみ殻灰から、アルカリ溶融法を用いてシリカの抽出が行われている¹⁾。また、竹は蒸し焼き(熱分解)にすることで炭、酢液、ガスを回収できる。さらに、アルカリ水酸化物の添加が竹の熱分解を促進し、生成される炭の比表面積やガス発生量を増加させることが確認されている^{2, 3)}。

本研究では竹の新たなリサイクル技術として、アルカリ塩を用いた竹の炭化プロセスの構築を検討した。竹を様々なアルカリ塩とともに不活性雰囲気下で加熱することで、竹の有機成分の熱分解処理および竹内部のシリカ成分のアルカリ溶融処理を同時に行い、可燃ガス、炭化物、シリカ成分の回収を可能とする新たなプロセスの構築を試みた。本研究では、数種類のアルカリ塩の添加による竹の熱分解およびシリカ抽出挙動に及ぼす影響と、得られた炭化物の特性評価としてガス吸着材への利用を検討した。

2. 試料および実験方法

実験では、千葉県産の約3mm以下に粉砕された竹

粉末を、自然乾燥させた竹を使用した。

竹粉の外観を図1に、竹粉の化学組成を表1に示す。水分量は水分計(MA35, Sartorius)で計測し、灰分は竹(5 g)を700℃で燃焼させ残った残渣量として計測した。炭素および揮発成分は有機微量元素分析装置(CE-440F, EAI)で測定した。また、竹内部のシリカ含有量は次のように測定した。竹粉をマッフル炉にいれ800℃で1時間燃焼させ灰にし、粉碎した水酸化ナトリウムと重量比1:3で混合してニッケル坩堝に入れた。坩堝をマッフル炉に入れ、500℃で1時間加熱することでアルカリ溶融処理を施した。その後、坩堝を取り出し、150 mLの1 mol/Lの塩酸溶液の中に坩堝ごと浸けることで溶液へのシリカ成分の抽出を行った。塩酸溶液に溶出したケイ素濃度を原子吸光光度計で測定し、1 gの竹あたりのケイ素含有量を算出した。

竹の主成分は炭素であり、ケイ素を2 mg/g含んでいた。



図1 実験に使用した竹粉末

表1 竹粉の化学組成 (wt.%)

Moisture	Ash	Fixed carbon and Volatile matter			Si (mg/g)
		C	H	N	
11	2	44.9	5.4	0.2	2

実験装置の概略図及び実験の流れを図2に示す。添加するアルカリ塩としては、ロッシェル塩($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硫化水素ナトリウム(NaSH)、リン酸二水素ナトリウム(NaH_2PO_4)、クエン酸ナトリウム

* 千葉大学大学院工学研究院 准教授 (〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33)、** 千葉大学大学院工学研究院

($\text{NaH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)、水酸化ナトリウム(NaOH)を用いた。竹粉末(1 g)と固体のアルカリ塩(3 g)を混合し、ステンレス反応器(SUS316)に入れ、窒素を100 mL/minの流量で30分間流し、反応器内を窒素で置換した。その後、窒素流量を50 mL/minにし、電気管状炉で熱分解設定温度(300~600℃)まで30℃/minで加熱し、設定温度になった時点から1時間加熱を行った。その後、窒素は流し続けたまま反応器を自然冷却した。加熱を開始した時点から、熱分解終了までガストラップを通じて発生ガスをガスパックに回収し、ガスクロマトグラフ(GC-8A, SHIMADU)で分析を行った。冷却器により冷えて液化したガス(酢液)はビーカーで回収を行ったが、微量(5 mL以下)だったため成分分析、重量分析は行わなかった。

次に、反応後のステンレス反応器内に攪拌子と蒸留水(100 mL)を入れ15分間攪拌を行った。その後、攪拌液を濾過し、残渣と濾液に分離した。残渣は50℃で24時間乾燥させ、重量を測定した後に、比表面積をBET比表面積計(MacrosorbModel-12, MOUNTECH)を用いて計測した。濾液中のケイ素濃度を原子吸光光度計(AAnalyst200, PerkinElmer)を用いて測定しケイ素抽出量を算出した。

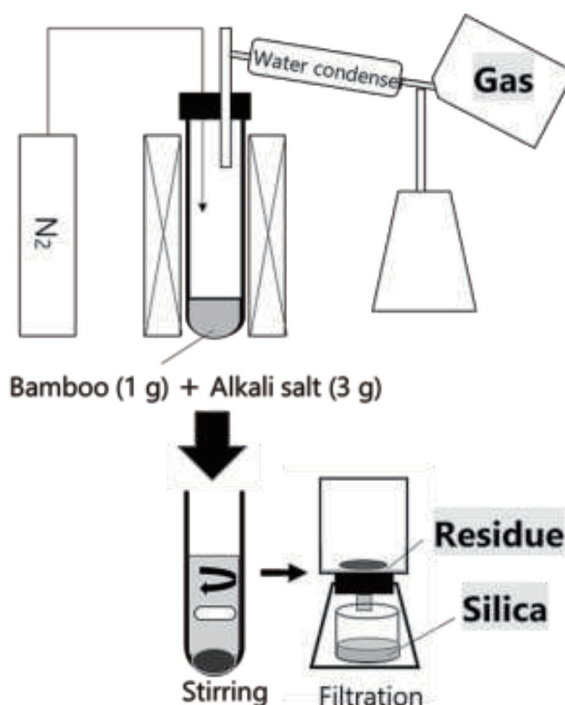


図2 実験装置および手順

得られた炭の性能評価として、 H_2S ガスの吸着実験を次のように行った。各試料(5 mg)をガスパックに入れ、500 ppmの H_2S ガス(in N_2 balance)をガスパックに1.2L注入し、1時間放置した。その後、ポンプでガスパック内の空気を循環させた後に H_2S ガス濃度

を拡散式硫化水素測定器(GASTEC、GHS-8AT)で測定し、吸着後の H_2S ガス濃度とした。各試料の吸着量は以下の計算式で算出した。

$$\text{吸着量}[\text{mg/g}] = (C_0 - C) \cdot M \cdot V \cdot 273 / (22.4 \cdot (273 + T) \cdot 1000 \cdot W)$$

ここで、 C_0 : 初期濃度(500 ppm) [ppm]、 C : 実験後濃度[ppm]、 T : 温度(25℃) [℃]、 M : H_2S 分子量(34.1)、 V : 投入ガス量(1.2 L) [L]、 W : サンプル重量(0.005 g) [g]、である。

3. 結果および考察

3.1 様々なアルカリ塩による炭化

はじめにロッシェル塩を添加して実験を行った。ロッシェル塩($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)は、銀メッキを行う際の還元剤や、利尿剤や下剤、さらにEUにおいては食品添加物にも用いられており、融点も75℃と低い⁴⁾。

図3に各条件におけるロッシェル塩または水酸化ナトリウムを添加した熱分解後の残渣重量の結果を示す。熱分解温度に関係なく、残渣重量は約0.35 gとなり、水酸化ナトリウムの場合の0.1~0.2 gに比べて残渣重量は大きかった。このことより、ロッシェル塩添加による熱分解の促進効果は、水酸化物に比べて低いと考えられる。

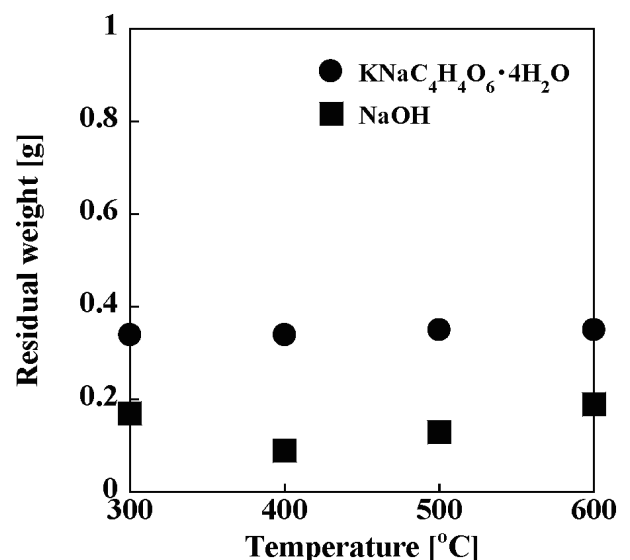


図3 ロッシェル塩と水酸化ナトリウムを添加した熱分解後の残渣量

図4に各条件でロッシェル塩または水酸化ナトリウムを添加した熱分解で得られたガスの発生量・成分を示す。300℃、400℃に比べて500℃および600℃の方がガス発生量は多くなったが、いずれも水酸化ナトリウム添加に比べて発生量は半分程度であった。また、水酸化ナトリウム添加の場合は H_2 および CH_4 が主成分であったのに対して、ロッシェル塩添加の場合は不

燃成分であるCOおよびCO₂が約60～95%検出された。このことより、ロッシェル塩は水酸化物に比べて、熱分解促進および可燃ガス生成への効果は低いと考えられる。

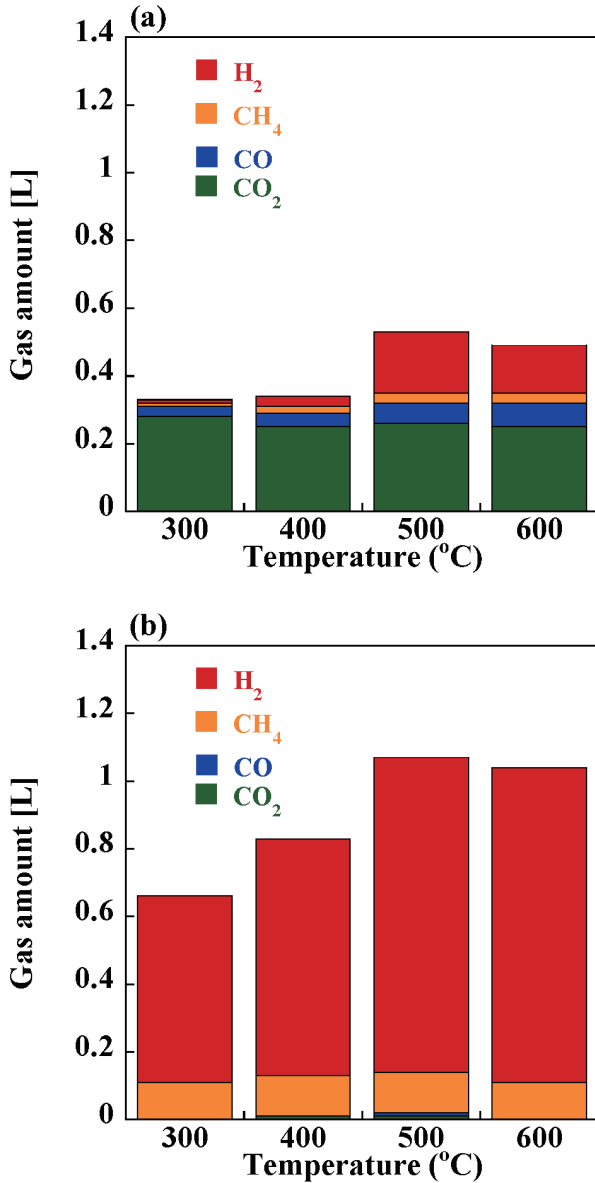


図4 (a) ロッシェル塩または (b) 水酸化ナトリウムを添加した熱分解で得られたガスの発生量・成分

図5に各条件でロッシェル塩または水酸化ナトリウムを添加し熱分解で得られた残渣の比表面積を示す。熱分解温度500℃以下では比表面積の増加が確認できなかったが、熱分解温度600℃で約100 m²/gの比表面積を持つ残渣を得た。

図6に竹1 gあたりのケイ素の抽出量を示す。いずれも水酸化ナトリウムより抽出量が少なく、竹に含まれるケイ素量(1.2～2.4 mg/g)を抽出できなかった。ロッシェル塩添加の場合はアルカリ溶融が十分に進まず、シリカ抽出量が少なかったと考えられる。

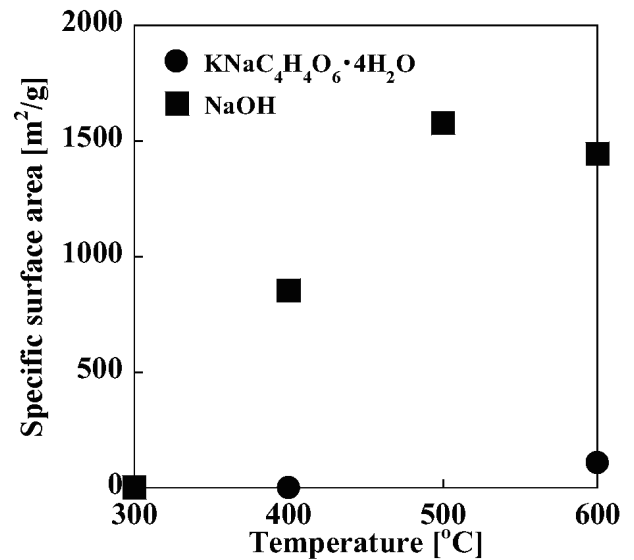


図5 ロッシェル塩または水酸化ナトリウムを添加し熱分解で得られた残渣の比表面積

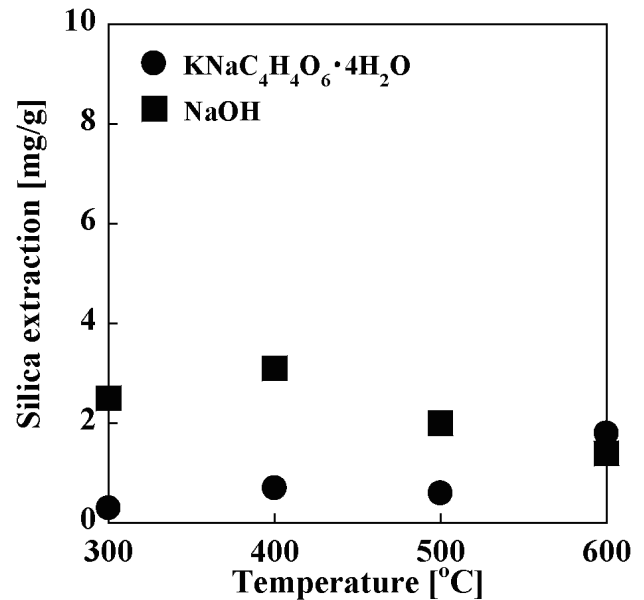


図6 ロッシェル塩または水酸化ナトリウムを添加した熱分解で得られたシリカ抽出量

次に、様々なナトリウム化合物を用いて実験を行い、水酸化ナトリウムと比較を行った。

熱分解温度を500℃および600℃で添加物として硫化水素ナトリウム(NaSH)、リン酸二水素ナトリウム(NaH₂PO₄)、クエン酸ナトリウム(NaH₂C₆H₅O₇)を用いて実験を行った。なお、それぞれの融点は52℃、74℃、300℃である。

図7に各アルカリ塩を添加した熱分解後の残渣重量の結果を示す。熱分解温度による大きな差は見られず、硫化水素ナトリウムを用いた残渣量は約0.27～0.30 g、リン酸二水素ナトリウムは約0.44～0.45 g、クエン酸ナトリウムは約0.55～0.56 gとなり、水酸化ナトリウムの約0.16～0.20 gに比べて残渣量は多かつ

た。水酸化ナトリウムに比べて熱分解が十分に促進されず、残渣重量が大きくなったと考えられる。

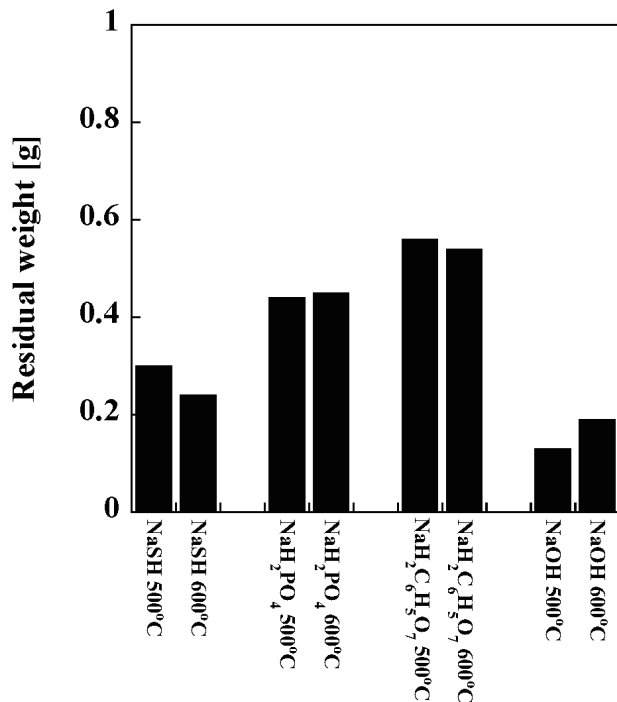


図7 各アルカリ塩を添加した熱分解後の残渣量

図8に各アルカリ塩を添加した熱分解後のガス発生量・ガス成分の結果を示す。ガス発生量は、硫化水素ナトリウムの場合、熱分解温度500℃で0.4 L、600℃で0.54 L、リン酸二水素ナトリウムでは、500℃で0.16 L、600℃で0.21 L、クエン酸ナトリウムの場合は、500℃で0.71 L、600℃で0.91 Lとなり、いずれも熱分解温度が500℃に比べて、600℃での熱分解でガス発生量は大きくなった。一方、水酸化ナトリウムの場合は熱分解温度による差は見られなかった。水酸化ナトリウムの場合は、熱分解が十分に促進されることで500℃の場合でもガス化が完了しているため、600℃の場合とガス発生量が同じになったが、その他の添加物では、500℃ではガス化が完了しておらず、600℃に比べてガス発生量が少なかったと考えられる。また、水酸化ナトリウム添加の場合は H_2 および CH_4 が主成分であったのに対し、硫化水素ナトリウムでは CO および CO_2 が約45%、リン酸二水素ナトリウムの場合は約65%、クエン酸ナトリウムの場合は約80%検出された。水酸化ナトリウムの場合は CO や CO_2 が水酸化ナトリウムに吸収され、さらに水酸化ナトリウムの水酸基が熱分解を促進し H_2 の発生量が増加するが、他の物質ではこれらの反応が起こらないためガス発生量およびガス成分に差が出ると考えられる。

図9に各アルカリ塩を添加した熱分解で得られた残

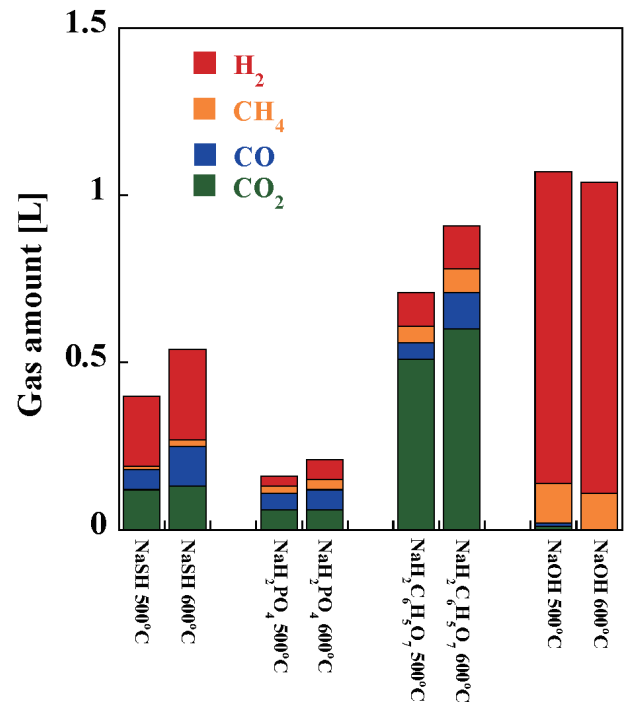


図8 各アルカリ塩を添加した熱分解後のガスの発生量・成分

渣の比表面積を示す。硫化水素ナトリウムとリン酸ナトリウムでは、600℃で比表面積が340 m^2/g 、206 m^2/g になった。これは、Naのインターカレーションが600℃付近で起こること⁴⁾、賦活の際に必要なガス化反応が熱分解温度500℃よりも600℃が進みやすいこと、などが理由として考えられる。また、これらの値は水酸化ナトリウム添加に比べて、いずれも低くなった。水酸化ナトリウム3 gに含まれるNa量は75 mmolであり、他の物質(硫化水素ナトリウム=53 mmol、リン酸二水素ナトリウム=55 mmol、クエン酸ナトリウム=11 mmol)に比べて多いことや、ガス化の進みやすさが影響していると考えられる。

図10に竹1 gあたりのシリカ抽出量を示す。いずれも水酸化ナトリウムに比べて抽出量は低く、竹1 gあたりに含まれるシリカ量(1.2~2.4 mg/g)を抽出できなかった。最大シリカ抽出量は硫化水素ナトリウムで0.7 mg/g、リン酸二水素ナトリウムで0.2 mg/g、クエン酸ナトリウムで1 mg/gであり、アルカリ溶融が十分に進行せず、シリカ抽出量が少なかったと考えられる。また、熱分解温度600℃で得られた各残渣の成分を、蛍光X線分析装置(XRF) (Epsilon1, PANalytical)を用いて定性分析したところ、水酸化ナトリウムを添加して得られた残渣にはケイ素が0.07%しか含まれていなかったのに対して、硫化水素ナトリウムの場合は約0.23%、リン酸二水素ナトリウムの場合は1.50%、クエン酸ナトリウムの場合は0.52%含まれていることが分かった。このことから、硫化水素ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、クエン酸ナトリウム

添加の場合は、水酸化ナトリウム添加の場合に比べて、残渣にシリカ成分が多く残留し、抽出が十分に起こらないことが分かった。

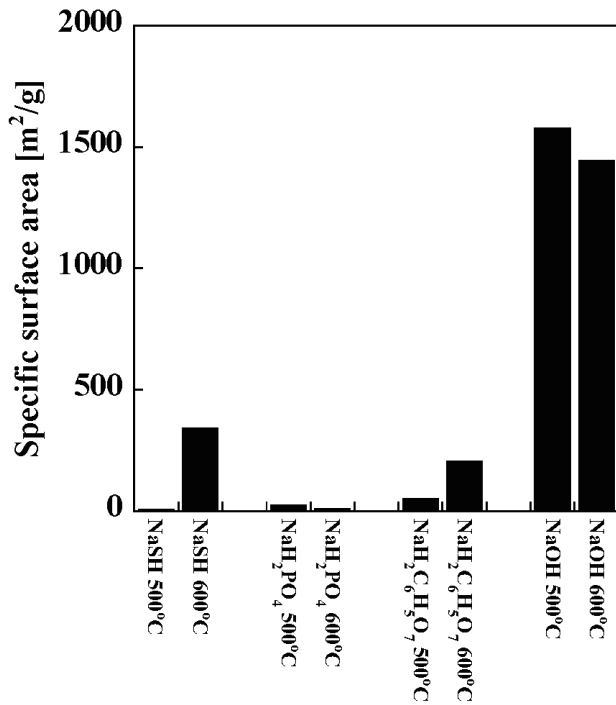


図9 各アルカリ塩を添加した熱分解後の残渣の比表面積

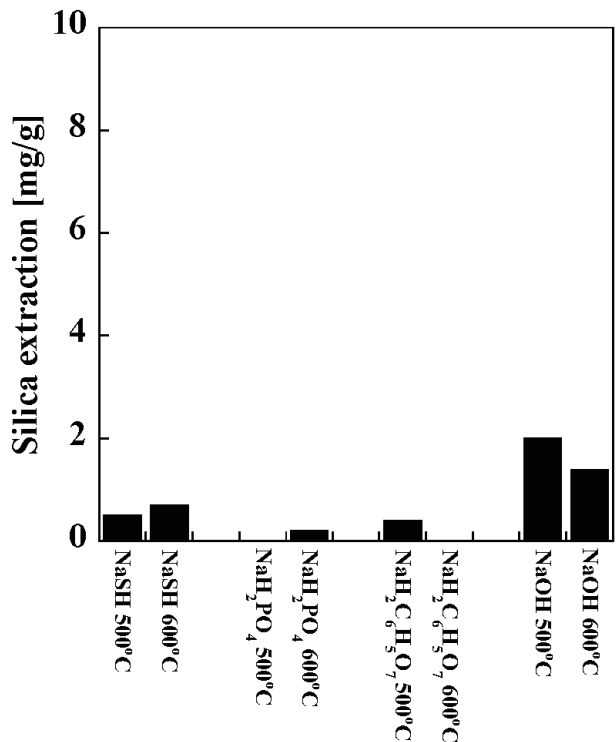


図10 各アルカリ塩を添加した熱分解によるシリカ抽出量

3.2 吸着材利用

得られた炭化物残渣のH₂Sガス吸着性能評価を行った。サンプルには水酸化ナトリウムを添加し熱分解温

度500℃で1 hの熱分解で得られた炭化物と、比較としてアルカリ塩無添加で竹を500℃で熱分解して得られた炭化物、市販のアルカリ性活性炭、市販の中性活性炭、の計4種類を用いた。表2に各サンプルのH₂Sガス吸着量および比表面積を示す。NaOHを添加して竹を熱分解することで、炭が吸着能を持つようになり、その比表面積および吸着能は市販活性炭の2倍以上であった。一般に吸着は物理吸着と化学吸着に分けられ、気相における吸着は物理吸着が主体となることが多く⁵⁾、本実験でもH₂Sは物理吸着されるため、比表面積が大きいほど吸着量が多くなったと考えられる。

表2 吸着量と比表面積

サンプル名	吸着量 [mg/g]	比表面積 [m²/g]
NaOH 無添加	2.5	0
NaOH 添加	123.0	1600
中性活性炭	27.3	620
アルカリ性活性炭	54.4	560

4. おわりに

本研究では竹の新たなリサイクル技術として、様々なアルカリ塩を用いた熱分解による竹の炭化プロセスの構築を検討した。その結果、アルカリ水酸化物である水酸化ナトリウムが最も優れたアルカリ添加材であることが示された。水酸化ナトリウム添加により得られた炭化物のH₂Sガス吸着量は約120 mg/gであり、市販の活性炭の吸着量の二倍以上を示した。

参考文献

- 1) R. Yuvakkumar, V. Elango, V. Rajendran and N. Kannan: High-purity nano silica powder from rice husk using a simple chemical method, Experimental Nanoscience, Vol. 9, pp. 272-281(2014)
- 2) K. Nakaze and T. Wajima: A novel recycling technology of bamboo using NaOH, Journal of Engineering and Science Research, Vol. 2, pp. 7-12(2018)
- 3) K. Nakaze and T. Wajima: Recycling technology of bamboo using potassium hydroxide, International Journal of Environmental Science and Development, Vol. 11, pp. 106-110(2020)
- 4) E. Raymundo-Pinero, P. Azasa, T. Cacciaguerra, D. Cazorla-Amoros, A.

Linares-Solano and F. Beguin: KOH and NaOH activation mechanisms of multi walled carbon nanotubes with different structural organization, Carbon, Vol. 43, pp. 786-795(2005)

- 5) 林勝己：活性炭の性質と実験法, 環境技術, Vol.2, pp. 73-79(1973)