

# モウソウチクの炭化生成物と竹酢液の物性について

化学部 松永一彦，新村孝善，西 和枝，神野好孝，國生徹郎\*

## Study on Characteristics of Bamboo Charcoal and Bamboo Vinegar

Kazuhiko MATSUNAGA, Kazue NISHI, Yoshitaka KAMINO, Takayoshi SHINMURA and Tetsuro KOKUSHO

炭化温度，保持時間及び昇温速度の条件を変えながらモウソウチクを炭化し，得られた竹炭及び竹酢液の物性を調べた。また，モウソウチク以外にクス，スギ材を炭化し，これら炭化物と竹炭の物性の比較検討を行った。竹酢液はモウソウチクの熱分解反応に伴って発生し，約 100 ℃ 付近から 500 ℃ 近辺まで留出が続いた。また，熱分解温度によって竹酢液の物性はわずかに変化した。一方，竹炭の諸物性は炭化温度，保持時間，昇温速度の条件によって大きく変化することが分かった。また，熱分解反応及び細孔の構造変化が，細孔分布特性およびヨウ素吸着性能に影響を与えると推察された。モウソウチク，クス及びスギ炭化物の BET 比表面積は，若干の差が見られたが，樹種による違い以上に炭化条件による熱分解反応及び構造の変化が BET 比表面積を大きく変化させることが分かった。

### 1. 緒 言

市販炭化物の物性を比較検討した文献は数多くあるが，炭化条件の違いによる物性の比較検討を行った文献は少ない。新村ら<sup>1)</sup>は，クロマツ炭化物の物性が炭化条件によって変化することを報告している。クロマツ同様にモウソウチクにおいても，炭化条件によって物性が変化すると予想されるが，詳細を調べた例はない。

木炭・竹炭は燃料用，土壌改良用，吸着用などとして主に利用されてきているが，今後これまでの利用法とは異なる新しい用途開発を促進し，木炭・竹炭の消費拡大に貢献していく必要がある。木炭・竹炭の物性を詳細に調べていくことで，それら炭化物の特異性を見だし，特異性を活かした新規利用法の開拓が可能になると考えられる。

そこで今回モウソウチクの炭化を試み，得られた竹炭及び竹酢液の物性を調べ，炭化条件によってそれら物性がどのように変化していくか検討した。また，クス及びスギ材の炭化により得られた木炭・木酢液と竹炭・竹酢液の物性を比較検討したので報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 材料

5年生のモウソウチク，スギ及びクスを風乾させ炭化材料とした。

#### 2.2 炭化実験及び竹酢液の捕集

1000 ℃ 以下の温度で炭化する場合，新村ら<sup>1)</sup>の用いた炭化装置を使用し，また煙突口にはコンデンサーを設置し竹酢液の捕集も行った。1500 ℃ 以上の高温で炭化する場合，

超高温真空炉を使用した。

モウソウチクを昇温速度 2 ℃/min，保持時間 3 時間，炭化温度 200 ℃ から 2500 ℃ の範囲で炭化し，得られた試料 32 種類を用意した。また，保持時間 3 時間，炭化温度 680 ℃ に条件を統一し，昇温速度を 5 ℃/min，10 ℃/min，15 ℃/min，20 ℃/min に変えて炭化した竹炭および炭化温度 580 ℃，昇温速度 2 ℃/min に条件を統一し，保持時間 1 時間，5 時間，7 時間，11 時間に変えながら調整した竹炭を試料に加えた。さらに，クス及びスギを昇温速度 2 ℃/min，保持時間 3 時間，炭化温度 410 ℃ から 950 ℃ の範囲で炭化し，得られた炭化物をそれぞれ 6 種類用意した。なお，1000 ℃ 以下の温度で処理する場合は，窒素ガス 100ml/min を流し雰囲気を一定に維持し，また前報<sup>2)</sup>に従い 1500 ℃ では真空雰囲気，2000 ℃ 及び 2500 ℃ の場合，アルゴンガスを流し雰囲気を一定に保った。

#### 2.3 測定項目

##### 2.3.1 竹酢液の物性

pH は，竹酢液の上澄み液を試料とし，ガラス電極法で測定を行った。比重は，竹酢液の上澄み液を試料とし，密度比重計（振動式密度計法，DA-100，京都電子工業株）を用い室温にて測定した。なお，測定温度の密度を同じ温度の純水の密度で割った値を比重とした。有機酸濃度は，竹酢液の上澄み 5ml に蒸留水 20ml を加え，水酸化ナトリウムで滴定を行った後，酢酸換算で算出した。溶解性タール量は，竹酢液の上澄み 10ml を蒸発皿に採り，120 ℃ で恒量になるまで乾燥後，重量を測定し，残分を溶解性タールと見なした。竹酢液成分分析は，竹酢液の上澄み液を酢

\* 企画情報部 \*\* 木材工業部

酸エチルで抽出し、ガスクロマト質量分析計 (GC-MS): 検出器 MS (ガスクロマトグラフ HP5890 HEWLETPACKARD 製, 質量分析: JMS-DX303JEOL 製), 分離カラム DB-WAX (30m × 0.32mm, 0.25 μm) で, 100 (1min 保持) 230 (10 /min) 昇温, スプリット比 1/100 の分析条件で分析を行った。

### 2.3.2 竹炭の物性

FT-IR スペクトルの測定は, 試料を 105 で乾燥した後, FT-IR (Spectrum One/Auto IMAGE, パーキンエルマー社製) を使用し, 650 ~ 4000cm<sup>-1</sup> の範囲で測定した。炭素含有率は, 高感度 NC アナライザ (SUMIGRAPH NC-80, 株式会社住化分析センター製) を使用し, 炭化物試料約 20mg を燃焼酸化させた後, 熱伝導度検出器にて測定した。pH は, JISK1474 に従い, 粉末試料 1 g を蒸留水 100ml にとり, 静かに沸騰が続くよう 5 分間加熱し, 放冷後ガラス電極法で測定した。灰分は, 粉末試料約 1 g を磁性皿にとり, 電気炉を用いて空气中 550 で加熱灰化し, 残さを灰分とした。灰分組成は, 550 で加熱灰化したものを塩酸で加熱溶解後, 原子吸光光度計 (AAnalyst800, パーキンエルマー社製) で測定した。また, リンについてはモリブデン青吸光光度法 (AACS, ブランルーベ社製) で測定を行った。ESR 測定は, 電子スピン共鳴装置 (JES-REIX 型, 日本電子データム社製) を使用した。結晶パターンは, X 線回折測定装置 (RINT2000, 理学電機社製) を用い, Cu 管球, 40KV, 30mA, 2θ = 3 ~ 80° の条件で測定した。BET 比表面積, 全細孔容積及び平均細孔径は, 網目サイズ 74 μm の篩を通過し, 網目サイズ 63 μm の篩上に残った竹炭粉を 350 で 7 時間真空引きした後, この試料を窒素ガス吸着法 (AUTOSORB1, ユアサアイオニクス社製) にて測定した。なお, BET 比表面積は相対圧力範囲 0.005 から 0.03 の範囲で求めた。全細孔容積及び平均細孔径も BET 法によりそれぞれ求めた。ヨウ素吸着性能は, JISK1474 に従った。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 炭化実験及び竹酢液の採集

モウソウチクの炭化を行ったところ, 炉内温度計で 100 付近までは冷却管に何の変化も見られなかったが, 100 を越えた頃から水蒸気が発生し始めた。はじめ透明だった捕集液は, 180 を越えた付近から黄色を帯びるようになり, 約 280 を超えると竹酢液特有の黒色に変化し, 留出は 500 付近まで続いた。

一般に, 木・竹材はセルロース (約 50%), ヘミセルロース (20 ~ 30%) 及びリグニン (20 ~ 30%) の 3 成分で主に構成され, 低温域からヘミセルロース, セルロース, リグニンの順で熱分解が行われると言われている。また,

杉浦は<sup>3)</sup>, ヘミセルロースが最も加熱に不安定で, 180 前後で熱分解を始め, 次いでセルロースが 240, リグニンが 280 で熱分解を起こし始めると報告している。さらに石原は<sup>4)</sup>, 200 を超えると徐々にセルロース主鎖の切断が起こり, 重合度が低下すると報告している。本実験においても, 同様の傾向が起こったと思われる。

### 3.2 竹酢液の物性

200 から 980 の炭化温度で得た竹酢液の物性値を表 1 に示した。竹酢液の pH は 2.4 から 2.8, 比重は 1.03 から 1.05, また有機酸濃度は 12.6 から 18.3w/v % の間で変動した。竹酢液の中に有機酸が約 12 ~ 18w/v % 含まれていたため, pH も 2.4 ~ 2.8 の酸性側に傾いていたと考えられた。また, 竹酢液は有機酸や溶解性タールなどの有機物を含むため, 比重が 1 以上の値をとったと推察された。有機酸やアルコール類などはヘミセルロースあるいはセルロースの熱分解物であると言われているが<sup>5)</sup>, 炭化温度 200 では既にヘミセルロースの熱分解が起こっており, 全温度範囲において有機酸が確認された。

280 以下の低い温度域で採取した竹酢液は, 他の高温域で採取した液よりも溶解性タール量が少なかった。炭化温度 280 以下で採取された液の色は黄色を帯びており, 目視による判断においてもタール量が少ないことは容易に推定された。しかし, 360 以上の温度域になると溶解性タール量は 4.2w/v % から 8.7w/v % の間で変動し, 280 以下で採集した竹酢液よりも高い値を示した。溶解性タールは, リグニンの熱分解物であると言われているが<sup>5)</sup>, 280 以下の温度域ではリグニンの熱分解があまり起こっていないことを伺わせた。280 から 360 の温度域でリグニンの熱分解が盛んに起こり, 溶解性タール量が増加したと思われる。

表 1 炭化温度と得られた竹酢液の諸物性

炭化温度 ( )	pH	比重 (d <sup>4</sup> )	有機酸濃度 (w/v %)	溶解性タール量 (w/v %)
200	2.8	1.03	17.5	1.2
280	2.7	1.03	14.9	1.5
360	2.4	1.05	14.9	6.7
480	2.4	1.05	14.6	8.7
600	2.5	1.05	18.3	6.0
700	2.4	1.04	12.8	4.2
740	2.6	1.03	13.7	4.4
820	2.6	1.03	12.6	4.4
900	2.6	1.04	13.6	6.8
980	2.7	1.03	12.8	4.5

(昇温速度 2 /min, 保持時間 3 時間)

保持時間を変えながら炭化して得た竹酢液の物性値を表2に、また昇温速度を変えて得た竹酢液の物性値を表3に示した。保持時間を変化させたとき、竹酢液のpHが2.5から2.9、比重が1.02から1.05、有機酸濃度が13.6w/v%から18.3w/v%、また溶解性タール量が1.6w/v%から6.0w/v%の間で変動したが、それら物性と保持時間の間で規則性は見られなかった。熱分解における重要な要因は炭化温度であり、炭化温度580では既にリグニンの熱分解が起こり、保持時間が竹酢液の諸物性に大きく関与しなかったと思われた。また、昇温速度が速くなると、溶解性タール量は増加する傾向が見られたが、昇温速度と竹酢液のpH、比重、及び有機酸濃度の間で明確な相関は見られなかった。

表2 保持時間と得られた竹酢液の諸物性

保持時間 (時間)	pH	比重 (d)	有機酸濃度 (w/v%)	溶解性タール量 (w/v%)
1	2.6	1.03	15.3	2.3
3	2.5	1.05	18.3	6.0
5	2.9	1.03	14.3	2.6
7	2.5	1.03	15.4	2.1
9	2.6	1.03	15.7	2.6
11	2.5	1.02	13.6	1.6

(昇温速度2 /min, 炭化温度580 )

表3 昇温速度と得られた竹酢液の諸物性

昇温速度 ( /min)	pH	比重 (d)	有機酸濃度 (w/v%)	溶解性タール量 (w/v%)
2	2.4	1.04	12.8	4.2
5	2.6	1.03	13.6	5.3
10	2.4	1.04	14.3	6.0
15	2.4	1.05	14.8	10.1
20	2.6	1.05	14.4	9.0

(炭化温度680 , 保持時間3時間)

竹酢液、クス木酢液およびスギ木酢液の酢酸エチル抽出分についてGC-MS法による測定を行い、そのクロマトグラムを図1、図2及び図3に示した。また定性分析の結果、29成分を同定し表4に示した。

竹酢液及び木酢液にフェノール類が多く含まれることが確認できた。また、200の低温域においても低沸点のリグニンが分解していると推察された。松井ら<sup>6)</sup>はモウソウチク、スギ材から得られた熱分解物の微量成分を同定・定量し、広葉樹木酢液と竹酢液にはシリングルリグニンの熱分解生成物であるシリングール類が生成されると報告しているが、今回の結果ではシリングール類を確認できなかった。また、各温度域で採取した竹酢液のクロマトグラムはほぼ同一のパターンを示した。

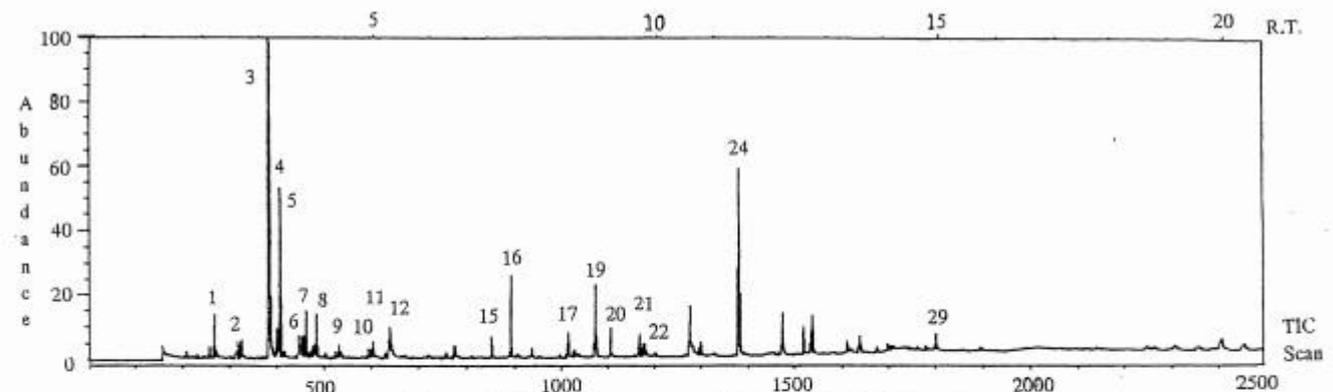


図1 竹酢液のガスクロマトグラム (炭化温度980°C)

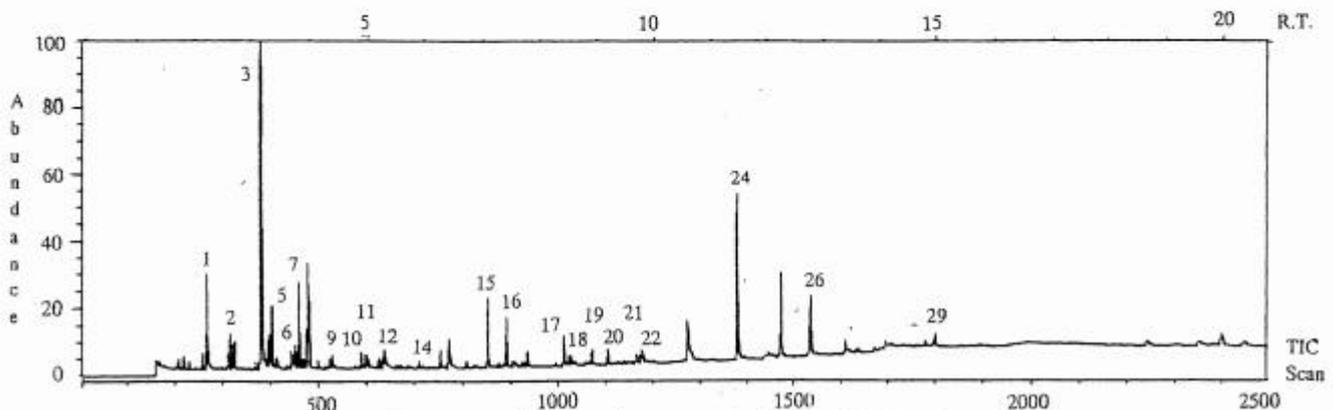


図2 クス木酢液のガスクロマトグラム (炭化温度950°C)

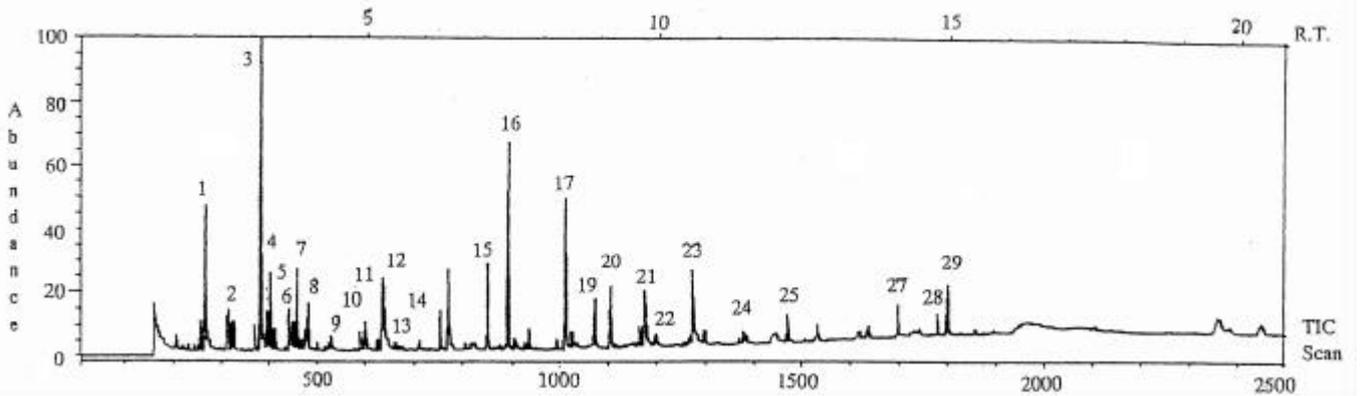


図3 スギ木酢液のガスクロマトグラム (炭化温度950 )

表4 竹酢液及び木酢液の成分分析 (定性分析)

1: Acetol	2: 2-Cyclopentenon	3: Aceticacid
4: Acetol acetate	5: Furfural	6: Formicacid
7: Tetrahydrofurfuryl alcohol	8: Propionic acid	
9: 5-Methylfurfural	10: Butanoic acid	11: 4-Butanolide
12: Furfuryl alcohol	13: 3-Methyl-3pentene-2-one	
14: 4-Hexen-3-one	15: Cycloten	16: Guaiacol
17: Creosol	18: Maltol	19: Phenol
20: 4-Ethylguaiacol		
21: p-Cresol	22: o-Cresol	23: Eugenol
24: 2,6-Dimethoxyphenol	25: Isoeugenol	
26: 2,6-Dihydroxy-4-methoxyacetophenone		
27: Vanillin	28: 4-Hydroxy-3-methoxyacetophenone	
29: Guaiacylacetone		

### 3.3 炭化物の物性

図4にモウソウチク及び各温度で炭化した竹炭のFT-IRスペクトルを示した。モウソウチク原試料と200 で炭化した竹炭のスペクトルは非常に似通っていた。しかし250 になるとOH伸縮運動による $3400\text{cm}^{-1}$ の吸収, アルコール性ヒドロキシル基のC-O伸縮運動による $1000-1100\text{cm}^{-1}$ の吸収が弱くなった。またC=O伸縮運動による $1700\text{cm}^{-1}$ の吸収, C=C伸縮運動による $1600\text{cm}^{-1}$ の吸収が明瞭に現れ, それらの吸収は250 から490 の温度範囲で認められた。しかし, 580 になるとそれらの吸収は認められなかった。これらの結果から, 炭化温度200 から250 の範囲で熱分解によるカルボニル基とオレフィン基の生成が起こり, 490 から580 の範囲で結晶構造の変化が起こり始めると推定された。西宮は<sup>7)</sup>, 炭化温度が上がるにつれて, 脱水反応と脱水素反応により水酸基が減少し, 300 付近でカルボニル基の生成が, また600 以上になると芳香環の生成が起こり黒鉛型に移行することを示唆している。著者らの実験結果もほぼこの報告に一致した。

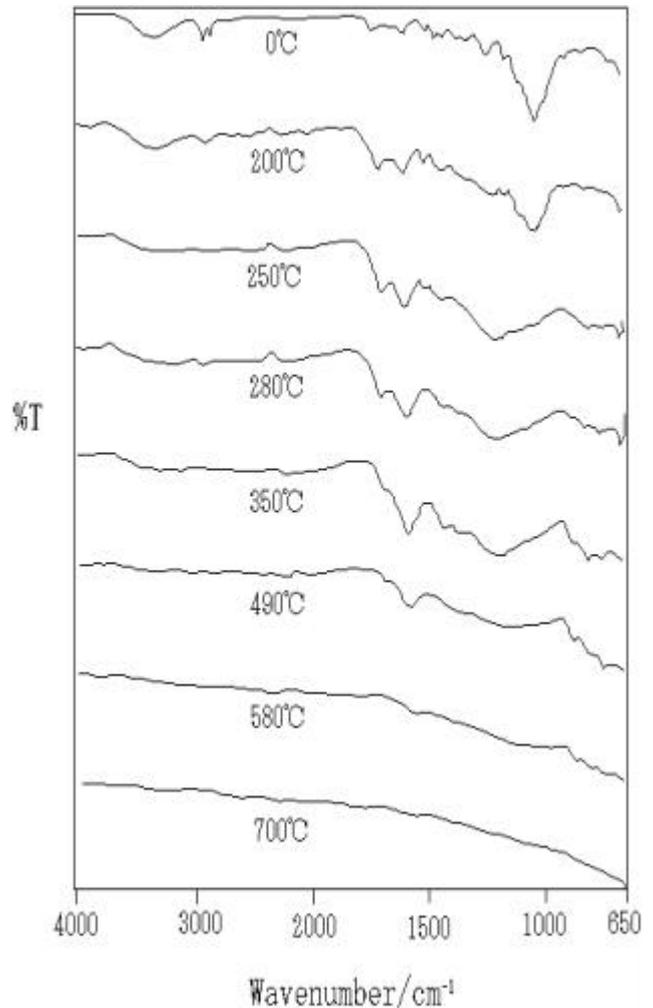


図4 竹炭のFT-IRスペクトル (炭化温度別)

炭化物の収率, 炭素含有率, pH及び灰分の結果を表5に示した。竹炭のpHは, 480 までは炭化温度が上がるにつれて上昇し, 480 から980 の範囲では9.1から9.9の間で変動した。一方, 980 以上の温度になるとpHは減少し, 弱酸性を示すようになった。炭化温度200 ではpH 6.7を示したが, 竹炭に含まれる竹酢液が影響したと考えられた。また, FT-IRの結果からも示唆されるように, カルボキシル基やフェノール性ヒドロキシル基などの存在

も要因の一つであると考えられた。一方、炭化温度が上昇すると、これら官能基が熱分解により失われ、また竹炭に含まれていた竹酢液が揮発し、さらに炭化物中の金属酸化物が水溶液中に溶出したため、アルカリ性を示したと思われた。実際の測定結果においても、灰分が多くなるほど pH はアルカリ性側に傾いていた。

表 5 炭化温度と各種竹炭の諸物性

炭化温度 ( )	収率 ( w/w % )	炭素含有率 ( w/w % )	p H	灰分 ( w/w % )
200	66	61.6	6.7	-
270	45	73.1	7.5	1.4
360	35	79.7	8.0	2.1
480	29	86.2	9.3	2.3
600	30	89.4	9.8	3.6
700	29	92.9	9.5	2.4
800	28	86.0	9.6	3.4
900	27	93.3	9.1	2.6
980	27	92.2	9.9	3.7
1500	24	97.0	6.4	0.6
2000	24	99.7	5.7	0.3
2500	24	99.5	6.0	0.3

(昇温速度：2 /min, 保持時間 3 時間)

各種炭化物の灰分組成を表 6 に示した。スギ材は、モウソウチクやクスに比べて灰分が少なかった。また、モウソウチクはカリウムを多く含み、またクス材はカルシウムやマグネシウムを多く含んでいた。

各炭化温度での炭素含有率については、炭化温度が上昇するに従い炭素含有率は増加していった。FT-IR の結果からも示されるように、熱分解により側鎖や官能基が切断され、酸素あるいは水素が減少し炭素含有率が増加していったと推察された。一方、1500 以上の炭化温度になると炭素含有率は 99w/w % 以上を示した。著者ら<sup>3)</sup>は、前報に竹炭の結晶スペクトルを記載し、竹炭が結晶化してくる様子を報告した。木材は熱分解反応により芳香族多環構造を形成し、さらに炭化温度が上昇するにつれて、アモルファスな状態から結晶化が進行していくと考えられている。今村<sup>10)</sup>は、芳香族の多環化や架橋の進行などの化学反応を主

体とした変化に引き続き、1500 付近から黒鉛類似の多環構造の生成と生長、3次元規則性の増加や結晶及び多層構造の成長を伴う物理的变化へと転換すると報告している。このことから考えて、著者らの実験においても、1500 以上の熱エネルギーは、熱分解反応ではなく結晶化の進行に主に利用されていると推定された。

炭化物の収率については、480 までは炭化温度が上がるとつれて急激に減少し、480 以上の温度域になると、わずかな減少傾向を示した。熱分解は、ヘミセルロース、セルロース、リグニンなどを構成する炭素または酸素や水素などが反応して引き起こされるが、炭化温度が 480 以上になると、酸素や水素などの減少により熱分解反応が起こりにくかったと考えられた。

各炭化温度で調整した竹炭の ESR 測定を行ったが、一例として 280 で炭化した竹炭の ESR スペクトルを図 5 に示した。

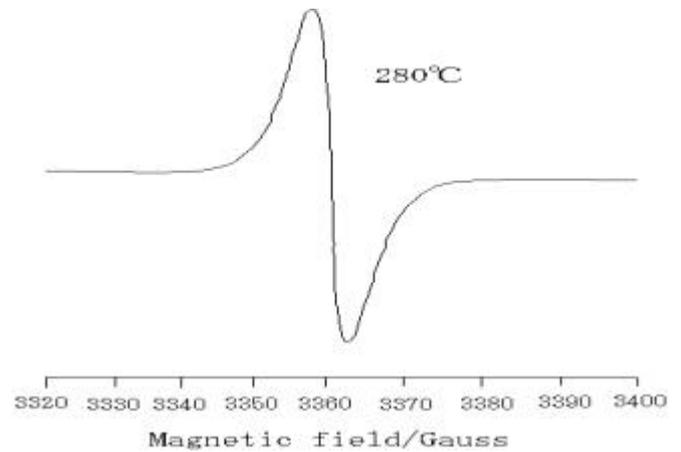


図 5 竹炭の ESR スペクトル

炭化温度 200 から 580 の炭化物にラジカルが認められ、炭化温度が上昇するにつれてラジカル濃度は増加していく傾向があり、炭化温度 490 で最大値をとった。しかし 580 になるとラジカル濃度は急激に減少し、ディップは少し認められたただけであった。580 以上の温度域になるとラジカルはほとんど消失した。g 値は 2.0029 から 2.0039 であり、自由電子の g 値に近いことが分かった。岸本ら<sup>8)</sup>は、シラカバ炭化物の ESR によるラジカル測定を行い、炭化温度 350 から 580 で炭化物中の官能基の

表 6 各種炭化物の灰分組成

樹種	灰分 (%)	NaO (%)	K <sub>2</sub> O (%)	CaO (%)	MgO (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)
モウソウチク	3.2	0.27	2.58	0.05	0.14	0.002	0.08
クス	3.9	0.05	0.66	1.06	1.15	0.002	0.01
スギ	1.1	0.12	0.34	0.24	0.06	0.002	0.01

(炭化温度 780 , 昇温速度 2 /min, 保持時間 3 時間)

結合切断によりラジカル種が生成し、炭化温度 580 以上では芳香族多環構造の発達に伴い ESR 不活性になると言及している。著者らの結果もほぼ同様な傾向を示した。Tang ら<sup>9)</sup>は、セルロースは炭化初期にセルロース環からの脱水、それに続いてラジカルの開裂が起こり、一酸化炭素、二酸化炭素、タールなどの生成が起こることを報告している。今後、ラジカルの生成・消滅の過程を詳しく調べていく必要があった。

各温度で炭化して得た竹炭の BET 比表面積、全細孔容積、平均細孔径およびヨウ素吸着性能を測定した結果を表 7 に示した。炭化温度が上昇するにつれて BET 比表面積、全細孔容積は増加し、580 においてそれぞれ最大値を示し、580 以上では減少する傾向を示した。ヨウ素吸着性能の最大値を示す温度域は BET 比表面積の場合と若干異なるが、増減傾向は同じであった。一方、平均細孔径は温度の上昇とともに、減少する傾向が見られた。580 域までは熱分解反応による側鎖や官能基などの切断によって、孔が盛んに形成されていくと思われた。また、ESR の測定結果より、580 以下の竹炭において切断部位にあるラジカルの存在が確認されているが、その切断部位が孔になっていく可能性があった。新しく形成される孔の増加に伴い、BET 比表面積及び全細孔容積は増加し、また平均細孔径は小さくなったものと考えられた。一方、580 以上の温度域になると細孔の形成に加えて、アモルファスな状態から結晶性のある構造へ変化がすすむため、一旦形成された孔のサイズは小さくなり、BET 比表面積、全細孔容積及び平均細孔径が減少していったと推察された。

クス及びスギの BET 比表面積を比較した結果を図 6 に示した。炭化温度に対する BET 比表面積の変化は似通った傾向を示し、それぞれ 580 から 650 の温度域に最大

値をもった。また、樹種によって BET 比表面積の最大値に差が見られ、クスの場合 400m<sup>2</sup>/g、スギでは 470m<sup>2</sup>/g を示した。人見ら<sup>12)</sup>は、カシヤクヌギなどの広葉樹よりも、スギ、ヒノキのような針葉樹の方が比表面積は大きくなると報告しているが、著者らの結果も同様な傾向を示した。なお、クス及びスギ炭化物の全細孔容積、平均細孔径も炭化温度によって変化し、竹炭の場合と同じ傾向であった。

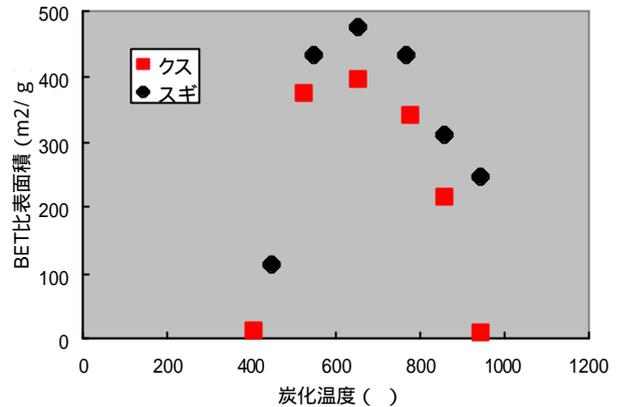


図 6 各種炭化物のBET比表面積

保持時間を要因に炭化した竹炭の細孔特性を調べた結果を表 8 に示した。今回行った 580 での炭化では、保持時間が 1 時間と短すぎる場合及び 5 時間以上の長時間になる場合で、BET 比表面積、全細孔容積及びヨウ素吸着性能が低い値を示す傾向があった。保持時間が短いと細孔の形成が十分にすすまず、また保持時間が長すぎると結晶性のある構造へ変化してしまうために BET 比表面積などが小さくなっていったと推察された。

表 7 各温度で炭化して得た竹炭の細孔特性とヨウ素吸着性能

炭化温度 ( )	BET 比表面積 ( m <sup>2</sup> /g )	全細孔容積 ( cc/ g )	平均細孔径 ( )	ヨウ素吸着性能 ( mg/g )
380	1.75	0.002	26.0	68
480	68.3	0.064	17.7	130
580	254.2	0.141	11.1	160
650	251.4	0.133	10.6	170
680	164.8	0.121	14.7	150
740	172.7	0.079	9.1	75
790	130.7	0.090	13.7	96
820	46.1	0.025	10.7	50 以下
860	48.9	0.025	10.2	55
900	45.6	0.023	10.3	50 以下
980	11.0	0.005	8.3	50 以下

( 昇温速度： 2 /min，保持時間 3 時間 )

表8 各保持時間で炭化して得た竹炭の細孔特性とヨウ素吸着性能

保持時間 (時間)	BET 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	全細孔容積 ( $\text{cc}/\text{g}$ )	平均細孔径 ( )	ヨウ素吸着性能 ( $\text{mg}/\text{g}$ )
1	178.3	0.115	13.0	130
3	254.2	0.141	11.1	160
5	101.3	0.075	14.9	76
7	117.3	0.086	14.7	70
11	120.2	0.084	13.9	80

(昇温速度: 2 /min, 炭化温度: 580 )

表9 各昇温速度で炭化して得た竹炭の細孔特性とヨウ素吸着性能

昇温速度 ( /min)	BET 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	全細孔容積 ( $\text{cc}/\text{g}$ )	平均細孔径 ( )	ヨウ素吸着性能 ( $\text{mg}/\text{g}$ )
2	164.8	0.121	14.7	150
5	84.3	0.066	15.6	100
10	49.8	0.040	16.1	55
15	4.6	0.004	16.7	50 以下
20	56.7	0.037	13.1	50 以下

(炭化温度: 680 , 保持時間: 3 時間)

昇温速度を要因に炭化した竹炭の細孔分布特性を調べた結果を表9に示した。昇温速度が速すぎると BET 比表面積, 全細孔容積およびヨウ素吸着性能は低くなる傾向があった。安部<sup>11)</sup>は, 炭化物の製造条件により, 微細孔のサイズや BET 比表面積などがかなり変化し, またタールによる細孔の閉塞により, 吸着性が変化すると報告している。今回の実験でも, 急激な温度変化により熱分解反応が多様化したためであると推察された。新村ら<sup>12)</sup>は, 急激な温度変化により木炭に空洞や亀裂が観察され, 細胞構造がもろくなると報告しているが, 今回の実験においても, 高速で昇温した炭化物はもろくなった。

以上の実験より, 炭化温度, 昇温速度, 保持時間の炭化条件によって炭化物の細孔特性は大きく変化し, また樹種によって BET 比表面積はわずかに変化することが分かった。

#### 4. 結 言

モウソウチク, クス及びスギに様々な条件で炭化処理を施し, 得られた炭化物及び副産物である竹酢液の分析を行い, 以下のような知見を得た。

- (1) 竹酢液はモウソウチクの熱分解反応により発生し, 100 付近から 500 近辺まで留出が続いた。
- (2) 竹酢液及び木酢液の酢酸エチル抽出成分には, フェノール類が多く含まれていた。
- (3) FT-IR の測定より, 580 以下で炭化した竹炭には官能基が存在したが, 580 以上の温度で炭化した場合,

官能基を認めることは出来なかった。

- (4) 980 域までは炭化温度が上昇するにつれて, 炭素含有率は増加し, また pH は高くなっていく傾向があった。
- (5) 竹炭はクスやスギの炭化物に比べてカリウムを多く含有することが分かった。
- (6) ESR の測定より, ラジカルは 580 以下の温度域で認められたが, 580 以上の温度域では認められなかった。
- (7) 炭化温度, 炭化時間, 昇温速度の炭化条件により BET 比表面積, 全細孔容積, 平均細孔径は変化した。熱分解反応及び構造変化により, これら諸物性は変化すると考えられた。
- (8) モウソウチク, クス及びスギの炭化物の BET 比表面積はともに 600 前後で最大値をとったが, 竹炭はクス及びスギ炭化物より低い値を示した。

#### 謝 辞

本研究を行うにあたり, 鹿児島県林業試験場の方々にはモウソウチクを提供していただいた。また, 宮崎大学工学部物質環境科学科教授松井隆尚氏, 同助教授松下洋一氏及び同助手菅本和寛氏に ESR 測定の協力をいただいた。ここに謝意を表します。

## 参 考 文 献

- 1) 新村孝善ら：鹿児島県工業技術センター研究報告書12, 41-45(1998)
- 2) 松永一彦ら：鹿児島県工業技術センター研究報告書12, 47-52(1998)
- 3) 杉浦銀治：”木酢液の不思議” 林業改良普及双書(1996) p.144~145
- 4) 石原茂久：材料48, 473-482(1999)
- 5) 岸本定吉ら：”木酢・炭で減農薬” 農文協(1996)p.26~27
- 6) 松井隆尚ら：日本化学会誌1, 53-61(2000)
- 7) 西宮ら：J.Wood Sci.44, 56(1998)
- 8) 岸本定吉, 橘田紘洋：木材学会誌15, 208(1969)
- 9) Tang : M.M.Tang,R.,Bacon,Carbon,2,211(1964)
- 10) 今村祐嗣：触媒41, 256(1999)
- 11) 安部郁夫：木材工業51, 295(1996)
- 12) 人見充則ら：炭素160, 248(1993)