ドングリ活性炭の製法とその利用

佐藤 敏人* 工藤 靖夫*
中澤 廣*

Study on the Production Processing and Utilization of Acorn Activated Carbon

Hayato SATO, Yasuo KUDO
and Hiroshi NAKAZAWA

1. はじめに

メッキ排水のような工業廃水等に含まれる重金属イオンは、その化合物の形態によっては極めて有害なものであり、放流した場合には自然界で分解されて消滅することなく、植物や動物の体内に濃縮して蓄積される。それらの有害物質が含まれているものを食物として摂取した場合には、人間の体内に蓄積されて重大な障害を及ぼすことになる。そこで、このような問題を未然に防止するためには、重金属イオンを含む廃水の性質に対応させて（水酸化物・硫化物）沈殿法、酸化・還元法、イオン浮選法、吸着法等の種々の重金属イオン除去処理方法を用いて、自然界に有害物質を放出しないようにする処理を行い、それらの有害物質を、人間が食物として摂取しないようにすることが必要である。

前記の重金属等の有害成分の処理方法のうち、最も一般的な方法として、ゼオライト等のような無機質物質を使用することや、活性炭を使用して重金属イオンを選択的に吸着させて除去する方法がある。例えば、やし殻やもみ殻または竹を原料とする活性炭等を用いる方法や石炭を加工して作成した活性炭を用いる方法が知られている。ところが、最も多く使用されているやし殻活性炭の場合でも、銅イオンとカドミウムイオン等が混合している廃水や複数の重金属イオンが混じった廃水に対しては、十分な効果を奏し得ない場合がある。そこで新たな材料を加工して、従来のやし殻活性炭よりも重金属イオンの吸着効果の大きな吸着剤を開発することが模索されているのが現状である。

本実験は、従来の吸着剤の問題を解決する方法として、

ドングリ等のような山の木の実類を用いて吸着剤を作成し、廃水中に含有する重金属イオンを吸着除去する吸着剤を考案した。

2. 目的

ドングリの実を乾燥、粉碎し、還元処理したものを粉末状または造粒機にて顆粒に成形したものをを用いて重金属イオンの混合液を攪拌法、流通法（上向）にて重金属イオンを吸着させる。溶液濃度、流通攪拌時間、pH 変化による吸着効果を市販活性炭との比較、脱着後の反復使用を試みる。予備実験で市販活性炭に比較して勝ることを確認しており、今後企業の需要に応えと共に環境浄化の方法を確立することを目的としている。

3. 実験試料

吸着実験に使用したドングリの粉末は、岩手県岩泉地方に産出するもので、乾燥・脱皮、アクを抜いた後に乾

表1 ドングリ粉末の分析値

	単 位	あく抜き前	あく抜き後
エネルギー	kcal/100g	332	367
水分	g/100g	12.1	6.9
たんばく質	g/100g	3.9	3.4
脂質	g/100g	2	2.5
縮質	g/100g	72.5	79.5
繊維	g/100g	1.6	2.7
灰分	g/100g	1.8	2.1
リン	mg/100g	100	33
鉄	mg/100g	2.9	2.7
ナトリウム	mg/100g	4	740
カリウム	mg/100g	890	55
*1タンニン	g/100g	6.1	2.9

* 岩手大学工学部
平成12年12月7日受理

試験方法：日本食品標準成分表の方法による。
*1はレーベンタル法による。

燥粉碎したものと還元処理したものをを用いた。その原料の分析値を表1に示す。

4. 実験結果と考察

本実験に用いたドングリは、雑木林に多量に産出されるが、有効利用されることの少ないドングリを乾燥・脱皮した後インパクトクラッシャーで粉碎し、その試料を回転式電気炉の炉心管に充填して不活性ガスを供給しながら、200℃から400℃の温度範囲で所定時間加熱して多孔質の活性化（炭化）した吸着剤を作成する。次に、スクリーンを用いて65メッシュ（0.2 mm）以下の粉末を吸着剤とした。不活性ガスとして CO ガスを供給するとき CO₂ の乾式法によって固定化した吸着剤（ゼオラム）からガスを脱着し所定温度で加熱すると生成される CO ガスを利用し、不足分の CO ガスは市販ガスボンベから導入する。炭化温度（200～400℃）と加熱時間（30～120 min）を適宜選択することにより、製造が可能である。重金属イオンの吸着分離に用いる吸着剤は、粉末の状態で使用することの他に、ドングリの粉末に固化剤（珪藻土重量％で8～10％）を混合造粒し、5 mm×10 mm の径を有する粒状（顆粒）に成形し、加熱処理して活性化したものを使用する。

さらに、前記吸着剤の粉末または粒状（顆粒）のものは、重金属イオンの吸着分離に使用した後で、酸性溶液を用いて洗浄して吸着した重金属イオン成分を分離し、乾燥後吸着剤を不活性ガスの雰囲気中で加熱して、再使用することができる。その際に、粉状の吸着剤に含まれる微粒子を除去してから新しい吸着剤を追加し、それ等を混合したものを重金属イオンの吸着に使用する。また、吸着剤の粒状の場合は、例えば、5 mm の粒子の場合は、5 mm のスクリーンを通過したものは再び粉碎してから

造粒工程に戻して、新しい吸着剤を混合して造粒することにより、繰り返し使用することも可能である。

[実施例1]

小規模の装置を用い、前記吸着剤による重金属イオンの吸着除去効果を測定する場合は、図1のフローシートに示した方法で行った。

[実施例2]

前記実施例1に示した工程を経て、重金属イオンのうち亜鉛（Zn）イオンとカドミウム（Cd）イオンをそれぞれ単独に含む溶液を用いて、吸着剤による吸着除去の効果を測定した。Zn 成分 50 mg/l, Cd 成分 10 mg/l の濃度のものを用い、吸着剤を 10 g/l の比率で混入し、その溶液を所定の pH に調整して、重金属イオンの吸着除去率を求めた。表2には市販の活性炭（粉末、粒状）とドングリ粉末を用いた結果を示した。ドングリの粉末をそのまま使用した場合には、市販の活性炭と比較して吸着に大きな効果は見られない。しかし、ドングリを活性化したものを使用すると、Zn イオンおよび Cd イオンの除去効果が著しく向上することが認められた。

次に、Zn と Cd の混合溶液の場合について行った結果を表3に示した。その結果、単独イオンの場合と同様活性化したドングリを用いたときは、良好な吸着除去効果が得られた。なお、実験での溶液の pH 値は、処理作業の後での溶液の再利用または放流を考慮して、弱酸性ないしは中性付近（pH5.5～6.0）の pH 領域でおこなった。

次に、ドングリ粉末に固化剤として珪藻土を10%混合し、自成型機で顆粒状（3×5 mm）にして250℃で2時間加熱炭化したものを反応塔に所定量投入し、管の底部から気泡を導入しながら、混合溶液中の重金属イオンの吸着効果を測定した結果を図2と図3に示した。金属イオンの初期濃度をそれぞれ（Zn²⁺：50 mg/l, Cd²⁺：10

表2 Zn²⁺ と Cd²⁺ 単独溶液の吸着除去率

吸着材	Znの除去	Cdの除去
活性炭(粒状)	18%	-
活性炭(粉状)	27%	54%
ドングリ粉末	15%	18%
活性化ドングリ	85%	77%

表3 Zn²⁺ と Cd²⁺ 混合溶液の吸着除去率

吸着材	Znの除去	Cdの除去
活性炭(粒状)	12%	35%
活性炭(粉状)	22%	16%
ドングリ粉末	19%	18%
活性化ドングリ	87%	74%

図2 Zn²⁺ と他の重金属イオン混合の Zn²⁺ の除去率

mg/l, Fe²⁺ : 100 mg/l, Cu²⁺ : 50 mg/l, Cr⁶⁺ : 10 mg/l) とし、図2は Zn/Cd, Zn/Fe, Zn/Cu, Zn/Cr という4つの液組成で各々実験を行い、その場合の Zn²⁺ の除去率を示した図であり、Cr と混合した場合を除いて他の金属イオン (Cd, Fe, Cu) の場合はほぼ同じような傾向を示した。一方、図3は上記液組成で実験を行った場合の Zn²⁺ 以外の重金属の除去率を示したものである。図に示した値は反応塔中で吸着操作を2回繰り返した場合である。先に示した粉末の場合、活性炭添加量が 10 g/l でも Zn²⁺ の除去率は80%であったが、顆粒状の場合、Zn²⁺ を80%以上除去するには活性炭添加量が 50 g/l 以上必要となり、粉末と比べて5倍以上の添加量を必要とする。しかし、脱水分離操作が容易で、かつ、時間が短縮された。

次に、吸着処理後の金属イオンの脱着率は 6N-HCl 中で10分間攪拌すると Zn²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺ は75~80%,

図3 Zn²⁺ と他の重金属イオン混合の他の重金属イオンの除去率

Cd²⁺ で約20%, Cr⁶⁺ で10%ほどの脱着率であり、より効率の高い脱着方法と反復使用による破損率の少ない固化剤の開発について検討中である。

これまでの実験データは立型上向流通法で行ったものであるが、大量の廃水を連続処理する場合は図4に示すような装置を用い、処理槽に原液タンクから供給パイプを介して所定量投入し、下部からフィルターを通して空気を導入することで処理槽内で活性炭と重金属イオンの吸着反応が進行される。所定時間処理した後、フィルターを通して固液分離する。使用済み活性炭は処理槽に設けた側部バルブ（図示省略）から抜き取り、吸着した重金属イオンを除去、脱水、再活性化（賦活化）して再利用する。理想的には並列配置にして順次使用するのが望ましい。

本研究テーマで特許を出願し〔特開平11-99332〕で受理されたことを報告する。

図4 重金属イオン廃液処理装置