

籾殻廃棄物を利用した高比表面積活性炭の調製

[研究代表者] 小林雄一 (工学部応用化学科)

[共同研究者] 小林勇翔, 岡田共世 (工学部応用化学科)

研究成果の概要

米の生産過程の副産物である籾殻は腐敗しにくいために肥料などとしての利用が困難で、利用されないまま毎年 80 万トン程度が焼却廃棄されている。籾殻焼却に伴って発生する二酸化炭素排出を抑制するために有効な工業的利用方法の検討が必要であるとされている。本研究では、籾殻の一段階熱処理により高い比表面積を有する活性炭を作製する手順や条件について検討するため、炭酸ナトリウムや炭酸カリウムを賦活剤として籾殻に含浸させ、不活性雰囲気中で熱処理を行った。その結果、熱処理後の洗浄過程で様々な不純物が残留して比表面積が低下することが分かった。炭酸ナトリウム及び炭酸カリウムで賦活して得た活性炭を適切な洗浄条件下で処理すると、それぞれ 1000 m²/g, 2000 m²/g の高い比表面積を示した。

研究分野：無機材料化学

キーワード：活性炭、籾殻廃棄物、薬品賦活、高吸収能多孔体

1. 研究開始当初の背景

米食を中心とする日本では、米の生産過程の副産物として年間約 200 万トンの籾殻が発生している¹⁾。籾殻は約 70%の有機物、15~20%のシリカを含んでいる。籾殻は腐敗しにくいので肥料として利用することが困難で、年間約 80 万トンが未利用のまま廃棄されている¹⁾。一方、籾殻の焼却に際して温室効果ガスの 1 つである二酸化炭素が大量に放出され、さらに法律により野外焼却が禁止されているため、籾殻廃棄物の処理方法の検討が必要とされている。工業的利用方法の 1 つとして活性炭への利用が検討されている²⁾。

2. 研究の目的

活性炭は無定形炭素を主体とする多孔質材料であり、様々な有機物を不活性雰囲気中で熱処理後に水蒸気または空気中で再度熱処理したり、薬品と組み合わせるによって得られる。標準的な活性炭は 300~1400 m²/g の高い比表面積を有しているために吸着性能に優れていることから、排水処理やガス処理を初めとして化学工業分野の溶剤回収や医薬品分野の液相脱色・分離精製に利用されている³⁾。最

近では電気二重層キャパシタール用電極材としての用途も広がっている²⁾。本研究では、籾殻を出発原料として、薬品賦活法により、高比表面積活性炭を調製する事を目的として、炭酸ナトリウムや炭酸カリウム等の賦活剤の種類や洗浄プロセスの違いが比表面積や細孔構造に与える影響について検討した。

3. 研究の方法

(1) 実験方法

蒸留水、希塩酸で籾殻を繰り返し洗浄してから十分乾燥し、ボールミルにより粉碎して 63 μm 以下にふるい分けした。Na₂CO₃あるいは K₂CO₃を 60 mass%となるように配合して水中で攪拌し、乾燥して含浸させた。加圧成形した試料を雰囲気制御が可能な管状炉中に設置し、窒素ガスで空気を十分置換した後、窒素ガスを流しながら 800°Cまで昇温し一時間保持した。その後、200°C以下になるまで窒素ガスを流しながら炉内放冷した。熱処理後の試料は 2 つの方法で洗浄処理を行った。①所定量の蒸留水中で加温しながら攪拌し、その後蒸留水を使用して過洗浄した。以後蒸留水洗浄試料とよぶ。②所定量の蒸留水中で加温しながら攪拌し、200 mL の 2

mol/L 水酸化ナトリウム水溶液でろ過洗浄した。以後は NaOH 洗浄試料とよぶ。

(2) 測定方法

得られた試料の比表面積や細孔径分布測定には、全自動ガス吸着量測定装置 AUTOSORB-3B (Quantachrome Instruments) を使用した。なお、比表面積は BET 法²⁾、細孔径分布は BJH 法³⁾により求めた。炭素収率 (yield) は、活性炭の収量 (g) を粉殻の重量 (g) で割った値とした。

4. 研究成果

炭酸ナトリウム又は炭酸カリウムを賦活剤として使用して調製した試料の BET 比表面積と炭素収率に及ぼす過後の洗浄水量の影響について図 1, 2 に示す。

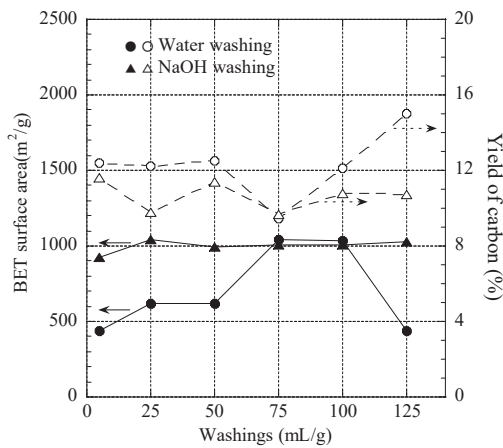


Fig.1 Effect of washing condition of heat-treated samples (activated with Na₂CO₃) on BET surface area and yield of carbon.

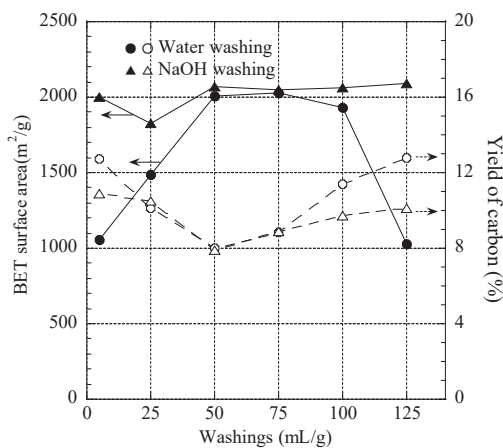


Fig.2 Effect of washing condition of heat-treated samples (activated with K₂CO₃) on BET surface area and yield of carbon.

Na₂CO₃ で賦活した試料を 1 g 当り 75~100 mL の蒸留水で洗浄すると、比表面積 1000 m²/g を得たが、洗浄水量が少なくても多くても比表面積が 500 m²/g まで低下した。一方、蒸留水で洗浄後、2M-NaOH 水溶液 200 mL で再洗浄した場合は、どの蒸留水洗浄条件でも 1000 m²/g の比表面積を示した。これらの結果から、洗浄時に蒸留水が少ない場合は珪酸ナトリウムが残存し、蒸留水が多い場合は無定型シリカが残存したために比表面積が低下したと考えられる。また、炭素収率は、実質として約 9.5 % であった。

K₂CO₃ で賦活した試料を 1 g 当り 50~100 mL の蒸留水で洗浄すると、比較的高い比表面積 2000 m²/g を得たが、洗浄水量が少なくても多くても比表面積が 1000 m²/g まで低下した。一方、蒸留水で洗浄後、2M-NaOH 水溶液 200 mL で再洗浄した場合は、どの蒸留水洗浄条件でも 2000 m²/g の比表面積を示した。原因は Na₂CO₃ の場合と同様であると推察される。一般の活性炭の比表面積は 900~1400 m²/g とされていることから、ここで得た 2000 m²/g の値は、極めて高い比表面積である。炭素収率は、実質として約 8% であった。

Na₂CO₃ で賦活した活性炭の細孔容積を、ミクロ孔 (<2nm)、メソ孔 (2~50nm)、マクロ孔 (>50nm) に分けて図 3, 4 に示す。

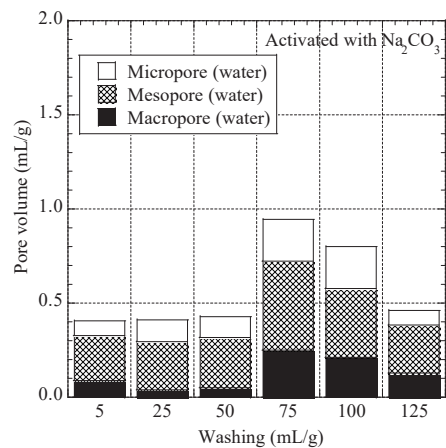


Fig.3. Effect of washing (water) condition of heat-treated samples (activated with Na₂CO₃) on pore volume fraction of carbon calculated by BJH method.

蒸留水洗浄試料の合計細孔容積は最大で 0.8~0.9 mL/g であった。洗浄した蒸留水が少ない場合や多い場

合に気孔容積が少ないのは、比表面積の場合と同様に、珪酸塩の共存によると考えられる。一方、2M-NaOH 洗浄試料の合計細孔容積は幾分少ないものの 0.7~0.9 mL/g であった。

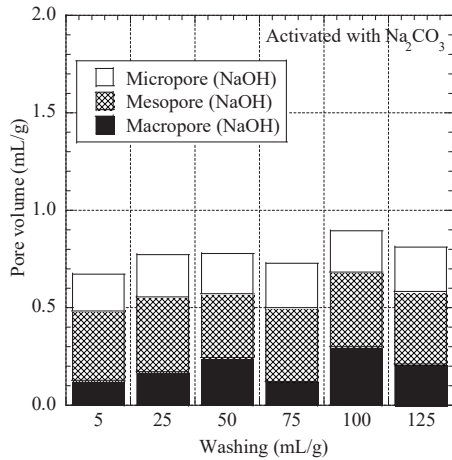


Fig4. Effect of washing condition (water and 2M-NaOH) of heat-treated samples (activated with Na_2CO_3) on pore volume fraction of carbon calculated by BJH method.

K_2CO_3 で賦活した活性炭の細孔容積を、ミクロ孔 (<2nm)、メソ孔 (2~50nm)、マクロ孔 (>50nm)²⁾ に分けて図 5, 6 に示す。

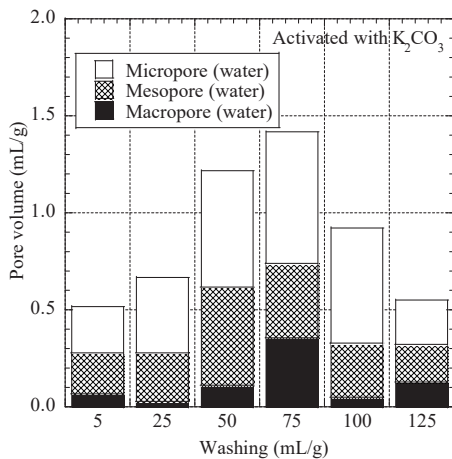


Fig5. Effect of washing condition (water) of heat-treated samples (activated with K_2CO_3) on pore volume fraction of carbon calculated by BJH method.

蒸留水洗浄試料の合計細孔容積は最大で約 1.4 mL/g であった。一方、2M-NaOH 洗浄試料の合計細孔容積も 0.9~1.3 mL/g であった。

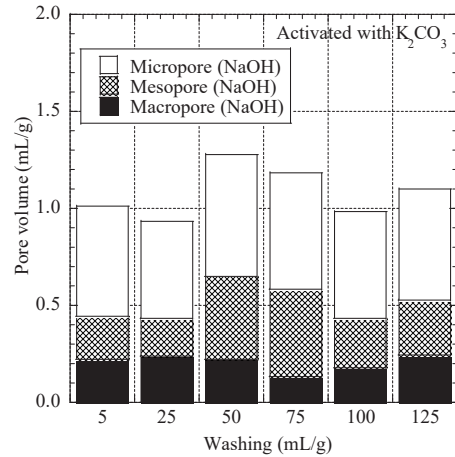


Fig6. Effect of washing condition (water and 2M-NaOH) of heat-treated samples (activated with K_2CO_3) on pore volume fraction of carbon calculated by BJH method.

K_2CO_3 で賦活した試料の細孔容積は Na_2CO_3 の場合と比較して細孔容積は約 2 倍であった。この活性炭は自重以上の液体を吸収することができる気孔を有しており、液体を吸収できる多孔体としての利用も可能であると考えられる。

まとめ

肥料としての利用が困難で焼却処分されている籾殻廃棄物を焼却することなく再利用するため、熱処理によって活性炭を調製する研究を行った。その結果、アルカリ金属炭酸塩の賦活による一段階熱処理とその後の適切な洗浄処理によって、高い比表面積を有する活性炭を調製することができた。特に K_2CO_3 で賦活して場合は比表面積が $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が 1.4 mL/g の高性能活性炭を作製できることが分かった。

引用文献

- 1) 松尾裕矢, 熊谷誠治, “籾殻と炭素繊維端材に由来する複合材料のバインダー製造とその力学特性”, 素材物性学雑誌, vol.24・1/2[2], p.1 (2012)
- 2) 吉田弘之監修, “多孔質吸着材ハンドブック”, フジ・テクノシステム, p.12, p.69, p.77, p.149 (2005)
- 3) E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, vol.73, p.373 (1951)