

炭酸カリウムを用いた薬品賦活法による食品廃棄物を原料とした活性炭の製造

林 順一・室山勝彦・藪ノ美樹, 大谷 毅

摘 要

本研究は、食品廃棄物の有効利用法のひとつとして、高比表面積を有する活性炭の製造の可能性について検討したものである。食品廃棄物として小麦粉を製造する際に排出されるフスマおよびコーヒー飲料の製造の際に排出されるコーヒー粕を原料とし、賦活剤として炭酸カリウムを用いた薬品賦活法によって活性炭を製造した。炭酸カリウムを原料に含浸し、窒素雰囲気中で炭化・賦活を行った。得られた炭化物質を熱水で洗浄して、炭化物質中に残留している炭酸カリウムを取り除き活性炭を得た。なお、含浸率は0~4.0の範囲で、炭化・賦活温度は500~900の範囲で変化させた。得られた活性炭の比表面積、細孔容積(ミクロ孔容積, メソ孔容積)を測定し、製造条件が細孔構造に及ぼす影響について検討した。フスマの比表面積は、炭化・賦活温度が800まで増加し、900になると減少した。また、含浸率は1.0で比表面積が最大となり、それ以上の含浸率でもあまり変化がなかった。含浸率1.0、炭化・賦活温度800で比表面積が最大(1730m²/g)となった。コーヒー粕の場合、比表面積は、フスマの場合と同様、800で最大となり、それ以上の温度では減少した。また、比表面積は、炭化・賦活温度800、含浸率2.0で最大値2166m²/gとなった。フスマ、コーヒー粕どちらを原料とした場合も、市販活性炭よりも大きな比表面積を有する活性炭を製造できた。

キーワード:食品廃棄物, 活性炭, 薬品賦活, 高比表面積, ゼロエミッション

1. はじめに

現在、日本では大量の食品廃棄物が排出されている。これらの一部は肥料、飼料に使用されるが、その割合は小さく、大部分は廃棄物として処分されている。しかし、今後、環境保全の面から廃棄物の焼却処分や投棄を行うことが困難な状況にある。そのために食品廃棄物に関して、多様な有効利用法の開発が望まれる。その一つとして活性炭の製造が挙げられる。活性炭の製造法はガス賦活法と薬品賦活法に大別される。最近、水酸化カリウムを用いた薬品賦活法による3000m²/g以上の表面積を有する活性炭の製造¹⁾が報告されており注目されている。しかし、水酸化カリウムの使用は装置の腐食を起しやすという問題がある。我々は、幾分装置の腐食は押さえられると考えられる炭酸カリウムを用いた薬品賦活法による活性炭の製造を試みてきた^{2)~4)}。おからやビール粕を原料として製造した結果、比表面積が2000m²/gを越える活性炭を製造することができた。そこで、おから、ビール粕以外の食品廃棄物を用いた場合でも高比表面積活性炭の製造が可能であるかどうかについて検討した。ここでは、小麦粉の製造の際に排出されるフスマと缶コーヒーの製造過程で排出されるコーヒー粕を原料に用いた。そして、炭化・賦活温度お

よび炭酸カリウムの含浸率が製造される活性炭の細孔構造(比表面積、細孔容積)に及ぼす影響について検討した。

2. 実験

2.1 活性炭の製造方法

110°Cで24時間乾燥したフスマ、ビール粕に炭酸カリウム(和光純薬工業製, 特級)の飽和水溶液を加えて練り、その後、110°Cで乾燥させた。なお、含浸率は含浸された炭酸カリウムの質量を乾燥原料の質量で除した値と定義した。次に、炭酸カリウムを含浸した試料を窒素気流中、昇温速度10°C/minで炭化・賦活温度まで昇温し、その温度で60分間保持して炭化・賦活処理を行った。その後、窒素気流中で室温まで冷却して炭化物質を取り出した。

得られた炭化物質は、熱水で洗浄して残留している炭酸カリウムを除去し、乾燥して活性炭を得た。

2.2 活性炭の細孔構造と比表面積の測定

定容系の吸着測定装置(BELSORP 28 日本ベル(株)製)を用いて、製造された活性炭を液体窒素の沸点における窒素の吸着等温線を測定した。測定した窒素の吸着等温線のデータよりBET法を適用し比表面積を求めた。ミクロ孔容積は相対圧0.1の吸着量から、メソ孔容積は相対圧0.95の吸着量と相対圧0.1の吸着量との差から求めた⁵⁾

2000年4月1日受付、2000年10月31日受理

* 関西大学工学部化学工学科、〒564-8680 吹田市山手町3-3-35

3. 結果と考察

3.1 炭化 賦活温度の影響が細孔構造に及ぼす影響

炭化・賦活温度が活性炭の比表面積に及ぼす影響を図1に示した。なお含浸率は1.0である。

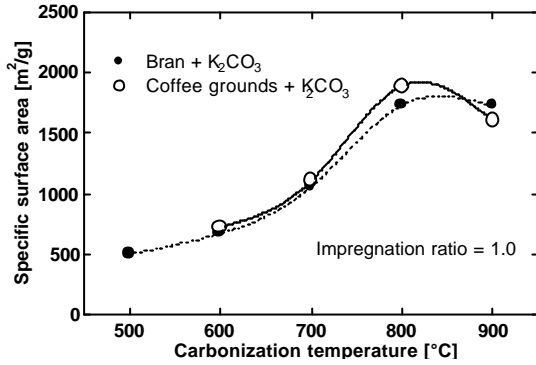


図1 炭化 賦活温度が比表面積に及ぼす影響

フスマ、コーヒー粕どちらを原料とした場合でも、炭化・賦活温度が500, 600 で500~700m²/g程度の比表面積を有している。図中には示していないが、炭酸カリウムを含浸せずに、フスマ、コーヒー粕単独の炭化物質の比表面積は500~900の炭化温度の範囲で数m²/g程度であった。このことから500以下の温度域で、炭酸カリウムは賦活剤として有効に作用していることがわかる。

炭化・賦活温度800までは、温度の上昇に伴い比表面積が増加した。800でフスマ、コーヒー粕を原料とした場合の比表面積は、それぞれ1730m²/g、1889m²/gであった。市販のヤシガラ活性炭、石炭系活性炭の比表面積を測定した結果、それぞれ1267m²/g、1089m²/gであった。このことから、フスマ、コーヒー粕から製造した活性炭の比表面積は市販活性炭よりも大きな比表面積を有することが明らかとなった。炭化・賦活温度が900となると比表面積はわずかに減少した。

炭化・賦活温度が細孔容積に及ぼす影響を図2に示した。フスマを原料に用いた場合、炭化・賦活温度の上昇に伴い、ミクロ孔容積とメソ孔容積の和は増加している。ミクロ孔容積は800までは増加しているが、900では変化がなかった。メソ孔容積は800までは、余り変化がないが、900で急激に増加していることがわかる。これは、温度の上昇に伴い賦活が進行し、800まではミクロ孔容積が増加し、比表面積も増加するが、900となると賦活が進行し過ぎて細孔の合一が起こるために、メソ孔容積が増加し、ミクロ孔容積の増加が抑えられたと考えられる。また、この過度の賦活により900で比表面積が減少したと考えられる。

コーヒー粕を原料とした場合もフスマと同様の傾向であるが、ミクロ孔容積は炭化・賦活温度900で減少

している。これはフスマと比較してより過度に賦活が進行したためと考えられる。

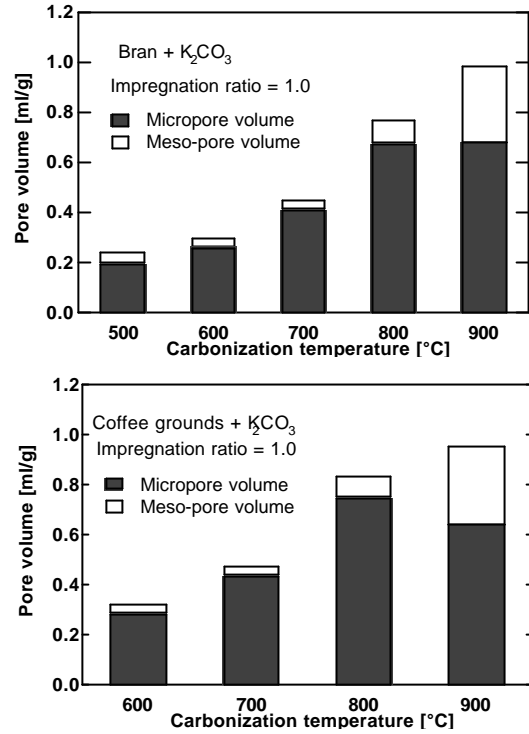


図2 炭化 賦活温度が細孔容積に及ぼす影響

3.2 含浸率が細孔構造に及ぼす影響について

炭酸カリウムの含浸率が比表面積に及ぼす影響について図3に示した。なお、炭化・賦活温度は800である。

フスマを原料とした場合は、含浸率1.0を越えると比表面積が少し減少する傾向にあることがわかる。一方、コーヒー粕の場合は、含浸率が2.0で比表面積が最大となり、含浸率が2.0を越えると比表面積は減少することがわかる。コーヒー粕の場合、含浸率2.0で2000m²/gを越える高比表面積を有していることがわかる。

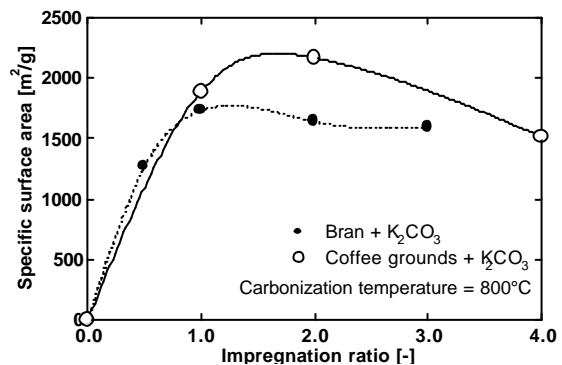


図3 含浸率が比表面積に及ぼす影響

含浸率が細孔容積に及ぼす影響について図4に示した。

フスマの場合は、含浸率が1.0まではミクロ孔容積は増加しているが、含浸率が1.0を越える僅かに減少していることがわかる。また、メソ孔容積は含浸率の増加に伴い増加している。コーヒー粕の場合は含浸率2.0まではミクロ孔容積、メソ孔容積ともに増加しているが、含浸率が4.0になるとミクロ孔容積、メソ孔容積ともに減少している。

以上のことから含浸する炭酸カリウムの量はフスマの場合は含浸率1.0、コーヒー粕の場合は含浸率2.0で比表面積が最大となることがわかった。

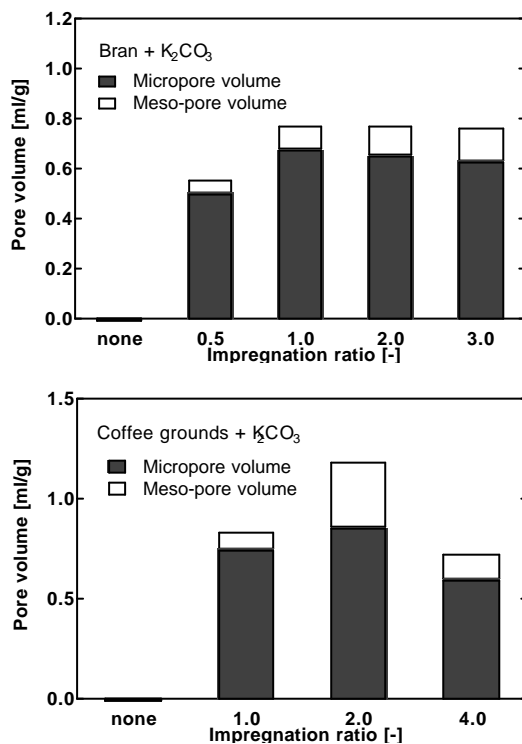


図 含浸率が比表面積に及ぼす影響

4.まとめ

フスマ、コーヒー粕を原料として炭酸カリウムを賦活剤に用いて活性炭の製造を試みた。その結果、フスマを原料とした場合、含浸率1.0、炭化・賦活温度800°Cで比表面積が1730m²/gという市販の活性炭よりも大きな比表面積を有する活性炭を製造できた。コーヒー粕の場合は、含浸率2.0、炭化・賦活温度800°Cで比表面積が2166m²/gと2000m²/gを越える比表面積を有する活性炭を製造できた。

謝辞

本研究の研究費の一部は、平成10年度文部省科学研究費補助金、特定領域研究(課題番号09247245)の援助を受けた。記してここに深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) Marsh, H., Crawford, D., O'Grady, T.M. and Wennerberg, A.N. (1982) Carbons of High Surface Area. A Study by Adsorption and High Resolution Electron microscopy " *Carbon*, **20**, 419-426
- 2) 室山勝彦, 林 順一, 竹本 晋(1995) おからを原料とした塩化亜鉛賦活法による活性炭の製造 *炭素*, No.166, 34-39
- 3) 室山勝彦, 林 順一, 佐藤淳之, 竹本 晋(1996) おからを原料とした薬品賦活法による高比表面積活性炭の製造 *炭素*, No.172, 95-99
- 4) 林 順一, 久保綾子, 古川 朗, 室山勝彦(2000) 水酸化カリウムを用いた薬品賦活法によるビール粕からの高比表面積活性炭の製造 *化学工学論文集* **26**(2), 293-297
- 5) F. Rodriguez-Reinso, J.D. Lopez-Gonzalez and C. Berenguer, (1982) Activated Carbon from Almond Shells - I Preparation and Characterization by Nitrogen Adsorption *Carbon*, **20**, 513-518

Preparation of Activated Carbon from Food Waste by Chemical Activation with K_2CO_3

Jun'ichi HAYASHI, Katsuhiko MUROYAMA, Miki YABUNO and Takeshi OTANI

Department of Chemical Engineering, Kansai University 3-3-35 Yamate-cho, Suita, Osaka
564-8680 JAPAN

Abstract

We tried to prepare an activated carbon with high specific surface area from the bran and the coffee grounds by chemical activation with K_2CO_3 . The influences of the carbonization temperature and the impregnation ratio on the pore structure of the prepared activated carbon were examined.

The surface areas of the activated carbon produced from the bran or the coffee grounds increased with increasing carbonization temperature below 800°C , but it slightly decreased with further increase of the carbonization temperature above 800°C . The surface area of the activated carbon from the bran increased with increasing impregnation ratio in the range of the impregnation ratio of below 1.0. In case of the coffee grounds the surface area increased with the increasing of impregnation ratio below the impregnation ratio of 2.0. At the impregnation ratio of 1.0 and at the carbonization temperature of 800°C the activated carbon prepared from the bran has the surface area of $1730\text{m}^2/\text{g}$. At the impregnation ratio of 1.0 and at the temperature of 800°C the activated carbon from coffee grounds has a very high specific surface area of $2166\text{m}^2/\text{g}$.

Key words : food waste, activated carbon, chemical activation, high specific surface area, zero emission