

論文

草本系リグニンから調製した活性炭の細孔構造と吸着性能

飯田 孝彦*¹⁾ 中石 真名美*³⁾ 萩原 利哉*²⁾ 山野 宏司*³⁾ 瓦田 研介*¹⁾

Pore structure and adsorption properties of activated carbon prepared from herbaceous lignin

Takahiko Iida*¹⁾, Manami Nakaisi*³⁾, Toshiya Hagiwara*²⁾, Kouji Yamano*³⁾, Kouji Yamano*³⁾, Kensuke Kwarada*¹⁾

In order to improve the recycling rate of herbaceous lignin byproducts produced in the straw pulp manufacturing process, activated carbon was prepared by the steam activation method from the lignin. In this study, we investigated the relation between the activated time and the pore structure or adsorption properties. The volume of micropore and mesopore increased in proportion to the activated time. As a result, the BET specific surface area and the adsorption properties increased with the growth of pore structure. The maximum value of BET specific surface area was 685m²/g and the amount of iodine adsorption was 730mg/g. Activated carbon prepared from herbaceous lignin contained ash. The ash's principal ingredients were silicon dioxide(93%) and iron (III) oxide(3%) and the ash came from wheat straw which adsorbed those compounds from soil.

キーワード：草本系リグニン, 活性炭, 吸着性能, 細孔構造

Keywords : Herbaceous lignin , Activated carbon , Adsorption property , Pore structure

1. はじめに

紙パルプ製造では、木材チップなどの原料からパルプの主成分であるセルロースを分離した際に、リグニンを含有する廃液が副産物として大量に発生する¹⁾。リグニンを含有する廃液は黒液と呼ばれており、黒液からリグニンを回収してエタノール原料として再利用する研究などが行われている²⁾。

一方、東アジア地域では麦わらが農業系廃棄物として年間4億トン以上排出されており³⁾、その一部を原料にした草本系パルプの製造では、木材チップを用いた場合と同様にリグニンを含む黒液が副産物として排出されている。一般的なリグニンは植物体内で生合成されたフェニルプロパン構造を骨格とするフェノール性化合物であるが、麦わらから得られたリグニンの化学的特性について調べた研究は少なく再利用が進展していないのが現状である。そこで、本研究では麦わら由来の草本系リグニンを質的に変換して工業材料として再利用を進めることを目的に、水蒸気賦活法を用いた活性炭の調製方法について検討を行った。調製した活性炭の性能と特徴を把握するために、表面の微細な細孔の構造や色素の吸着性能を調べた。

2. 実験方法

2.1 供試材料 麦わらパルプ製造工程で排出された黒液を乾燥させ粉末化した乾燥リグニン(ハリマ化成株式会社

社製, リグニン含有率70%)を供試材料とした。

2.2 草本系リグニン活性炭の調製方法 供試材料約500gを、図1に示すローターリー式熱処理装置(㈱タナカテック製)内に投入した。試料投入容器(内径18cm,長さ16cm,内容積4.1L)に供試材料を入れ回転しながら窒素雰囲気下において昇温速度3°C/minで室温から800°Cまで加熱し、800°Cで30min保持して炭化を行った。炭化後放冷して炉内の温度が低下してから炭化物を取り出した。炭化は3回行い全量を混合し均一化した試料を賦活処理に用いた。

賦活処理は、同装置を用いて水蒸気賦活法により行った。炭化処理と同様に試料を入れ回転しながら窒素雰囲気下において900°Cまで昇温速度15°C/minで昇温し、賦活温度に

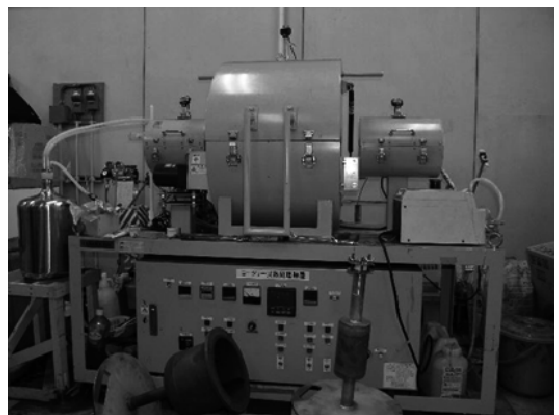


図1. ローターリー式加熱処理装置

*1) 環境技術グループ

*2) 材料技術グループ

*3) ハリマ化成株式会社中央研究所

達したら直ちに水蒸気を供給して所定時間保持した。900℃での保持時間は45min, 60min, 75min及び90minの4条件とした。なお、賦活のため炉内に導入した水蒸気量は炭化物約50gに対して水を2.5ml/minを供給した。1条件あたりの炭化物投入量は約50gとした。放冷後製造した活性炭を取り出し、網ふるいを用いて45 μ m以下に調整し、恒温乾燥炉(105℃)内で十分乾燥した試料を以下の試験に用いた。収率は、草本系リグニン原料に対する炭化物及び活性炭の収率として求めた。

2.3 細孔構造の解析 細孔直径が2nm以下の細孔分布及び比表面積は、窒素吸着法により求めた。試料を300℃で3時間真空脱気した後、常温で15Pa以下となるまで減圧し前処理を行った。その後、吸着量測定装置(日本ベル製 Belsorp 18 plus)を用いて、77Kにおける窒素吸脱着量を測定し、その吸脱着量から吸脱着等温線を作成した。窒素吸脱着等温線からMP法により細孔直径2nm以下の細孔分布を、BET法により比表面積を求めた。

細孔直径が6nm～500 μ mの細孔分布は、水銀圧入式ポロシメーター(株式会社島津製作所製 オートポアIV9500)を用いて測定した。ただし、試料と水銀との接触角を130°と仮定して算出した。

2.4 吸着性能測定 よう素吸着性能、メチレンブルー吸着性能及びカラメル脱色性能を、JIS K 1474²⁰⁰⁷活性炭試験方法に準拠して測定した。

2.5 灰分測定 活性炭の灰分含有量は、JIS K 1474²⁰⁰⁷活性炭試験方法 6.9 強熱残分に準拠して行った。活性炭を電気炉中で、900℃で60min灰化しデシケーター内で放冷し、灰化の前後の質量を測定し算出した。

2.6 無機元素分析 活性炭に含まれる灰分の無機成分分析を、エネルギー分散型蛍光X線分析装置(株式会社日本電子製 JSX-3100RII)を使用して測定した。なお、試料は賦活時間75minで調製した活性炭を900℃で60min灰化して得られた灰分を用いた。

3. 結果及び考察

3.1 活性炭の収率と灰分量 活性炭の賦活時間と収率(原料に対する得られた活性炭の質量比)及び活性炭中の灰分の関係を表1に示す。収率は、概ね30～20%で賦活時間

賦活時間 (min)	収率 (%)	灰分 (%)
45	32.2	32.5
60	26.8	37.4
75	23.4	43.0
90	18.8	50.9

の増加ともない減少した。一方、灰分は概ね30～50%で賦活時間の増加ともない増加した。市販試薬活性炭の灰分は2%程度であることから⁴⁾、調製した草本系リグニン活

性炭は灰分が極めて多いことがわかった。なお、原料に対する炭化物の収率は47.0%であった。

3.2 活性炭の細孔構造 草本系リグニン活性炭の窒素吸脱着等温線例を図2に示す。相対圧(P/P₀)の低い部分での急な立ち上がりはマイクロ孔への吸着が起きていることを示している⁵⁾。また、相対圧の増加にともなう吸着量の増加と吸着等温線(図中のADS)と脱着等温線(図中のDES)が一致しないヒステリシスが見られることからメソ孔への吸着も起きていると考えられた⁶⁾。なお、他の賦活条件で調製した活性炭もほぼ同様の窒素吸脱着等温線を示した。

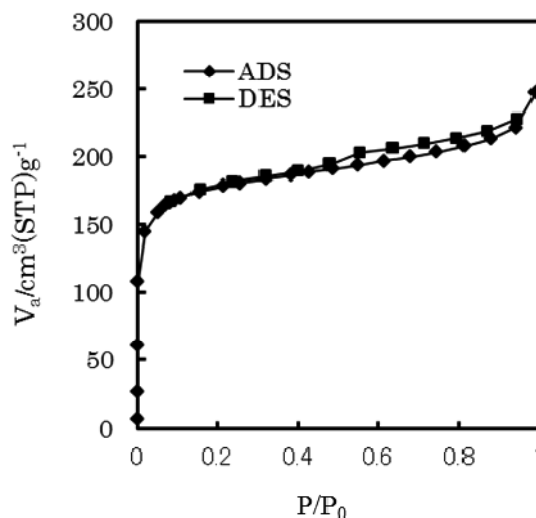


図2. 窒素吸着等温線 (77K)
賦活時間 75min

賦活時間とBET比表面積の関係を表2に示す。草本系リグニン活性炭の比表面積は、賦活時間の増加とともに高くなり、賦活時間が90minで最大の685m²/gとなった。これは、賦活の進行にともない細孔が発達したためと考えられた。

表2. 草本系リグニン活性炭の比表面積 (BET法)

賦活時間 (min)	比表面積 (m ² /g)
45	584
60	661
75	669
90	685

次に、吸脱着等温線図からMP法を用いて求めた草本系リグニン活性炭の細孔直径2nm以下の細孔分布例を図3に示す。草本系リグニン活性炭は、マイクロ孔の発達が見られ0.7～0.8nm付近にピークを持つ細孔分布を示した。なお、他の賦活条件で調製した活性炭も同様に0.7～0.8nm付近にピークを持っていた。また、賦活時間とMP法によるマイクロ孔領域での細孔容積の関係を図4に示す。賦活時間とともに細孔容積が増加し、賦活90minで最大となり289mm³/gであった。

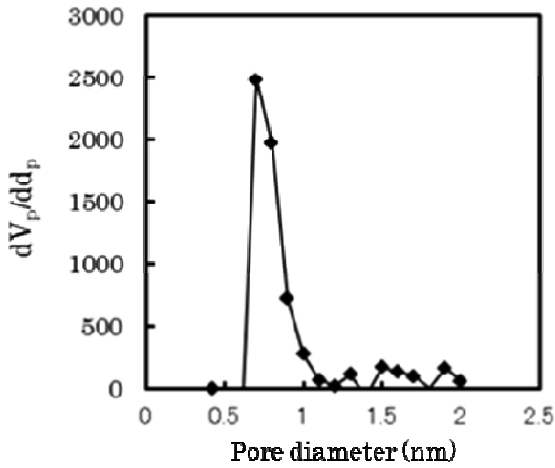


図3. 細孔容積 (MP法)
賦活時間 75min

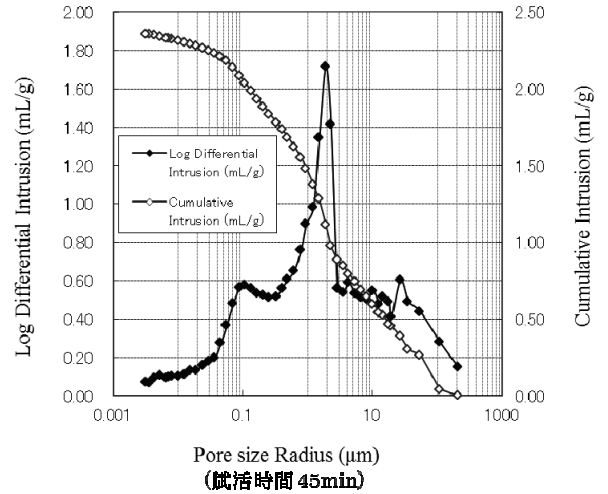


図5. 細孔分布 (水銀圧入法)

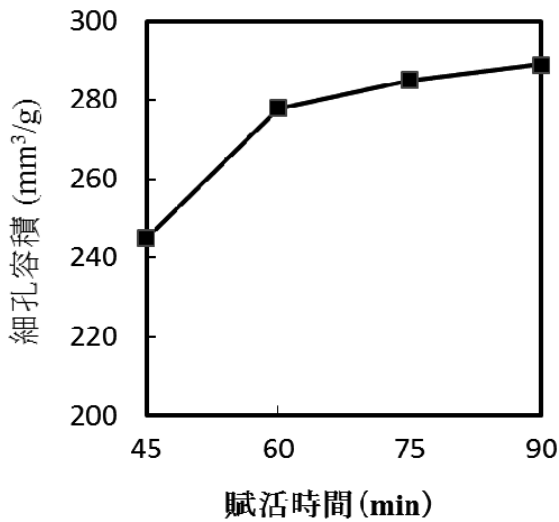


図4. 賦活時間と細孔容積 (MP法)

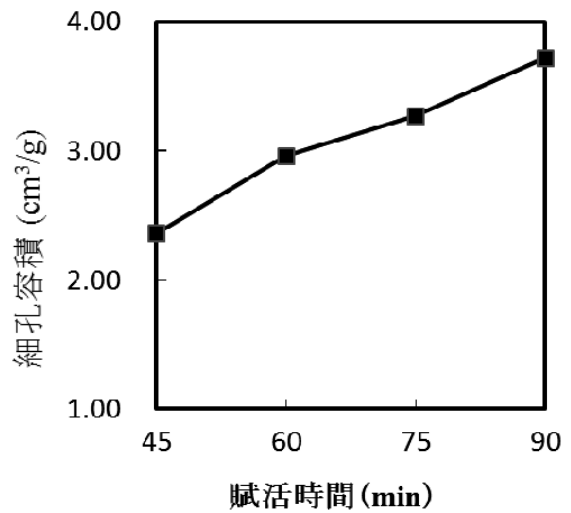


図6. 賦活時間と細孔容積 (水銀圧入法)

次に、水銀圧入法による細孔分布を図5に示す。草本系リグニン活性炭は、メソ孔及びマクロ孔領域にも広範囲な細孔分布を有し、1~2 μm 付近にピークを持つ細孔分布を示した。また、賦活時間と水銀圧入法によるメソ孔及びマクロ孔領域での細孔容積の関係を図6に示す。メソ孔及びマクロ孔領域においても賦活時間とともに細孔容積が増加し、賦活90minで最大となり3.72 cm^3/g であった。

草本系リグニン活性炭は、マイクロ孔、メソ孔及びマクロ孔まで広範囲に細孔分布を持ち、賦活時間の増加とともに賦活が進行し細孔が発達していることがわかった。

3.3 活性炭の吸着性能 よう素吸着性能、メチレンブルー吸着性能及びカラメル脱色性能を表3に示す。草本系リグニン活性炭のよう素吸着性能、メチレンブルー吸着性能及びカラメル脱色性能の最大値はそれぞれ、730 mg/g 、120 mL/g 及び88.6%であった。メチレンブルー吸着性能及びカラメル脱色性能は、賦活時間とともに増大し賦活時間90min

では、45minの2倍以上になっていた。これは、賦活時間の増加によりメソ孔及びマクロ孔が発達し、分子径の大きい物質の吸着能力が高くなったことによると考えられた。

賦活時間 (min)	よう素吸着性能 (mg/g)	メチレンブルー吸着性能 (mL/g)	カラメル脱色性能 (%)
45	680	50	36.8
60	730	90	60.7
75	720	100	79.4
90	670	120	88.6

3.4 無機元素 活性炭灰分の蛍光X線分析結果から、主な無機成分は二酸化ケイ素(SiO_2)が約93%、酸化鉄(III)(Fe_2O_3)が約3%であり、灰分の大分は二酸化ケイ素であることがわかった。これは、イネ科植物が土壌から二酸化ケイ素を集積する能力を有しており⁷⁾、原料の麦わらに蓄積した

ものに由来すると考えられた。

表 4. 草本系リグニン活性炭灰分成分	
化合物名	含有量(%)
Al ₂ O ₃	93.4
Fe ₂ O ₃	2.7
K ₂ O	1.1
備考) 含有成分 1%以上の化合物	

4. まとめ

紙パルプ製造工程で副産物として発生する草本系リグニンの有効利用法として、水蒸気賦活法により活性炭の調製を行うことを検討した。調製した草本系リグニン活性炭の比表面積及び吸着性能は、市販試薬活性炭より低かったが、これは試薬活性炭に比べ灰分の含有量が多いことによると考えられた。また、草本系リグニン活性炭の細孔構造はマイクロ孔に加えて、メソ孔及びマクロ孔の発達も見られ、広範囲の細孔分布を有しており、液相での大型分子の吸着材としての利用の可能性が期待できると考えられた。

謝 辞

本研究にあたり、貴重なご助言を頂いた特定非営利活動法人日本炭化研究協会バイオマス活性炭審査評価委員会代表評価委員白石 稔氏、同協会業務部末山 淳氏、蛍光 X 線分析にご協力頂いた東京都立産業技術研究センター中澤亮二副主任研究員及び佐々木直里研究員に感謝致します。

本研究は、ハリマ化成株式会社からの平成 22 年度受託研究事業において実施したものである。

(平成 23 年 5 月 20 日受付, 平成 23 年 7 月 25 日再受付)

文 献

- (1) 越島哲夫, 杉原彦一, 浜田良三, 福山萬治郎, 布施五郎: 「改訂 基礎木材工学」, 文教出版, pp401-414 (1983)
- (2) 徳安 健: 「草本系バイオマスからのエタノール生産技術」, CellulComm, Vol.15, No.1, pp14-19 (2008)
- (3) 財団法人化学技術戦略推進機構交流連携推進委員会バイオ化学産業分科会バイオマス小分科会: 「草本系未利用バイオマスを用いた機能性化学品生産」 (2006)
- (4) 飯田孝彦, 瓦田研介, 島田勝廣, 東邦彦他: 東京都立産業技術研究所研究報告, 第 3 号, 83-86 (2000)
- (5) 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫: 「吸着の科学 第 2 版」, 丸善, pp56-57 (2001)
- (6) 真田雄三, 鈴木基之, 藤本 薫: 「新版 活性炭 基礎と応用」, 講談社, pp55-66 (1992)
- (7) 松永俊朗: 「植物体内でのケイ素の化学形態」, 日本土壤肥科学雑誌, Vol.75, No.3, pp. 387-391 (2004)