研 究

マイクロ波水熱法による籾殻からの活性炭合成

稲田 幹, 古賀 貴寛, 田中 優実, 榎本 尚也, 北條 純一

九州大学大学院工学研究院応用化学部門, 〒 819-0395 福岡市西区元岡 744.

Synthesis of Activated Carbon from Rice Chaff by Microwave Hydrothermal Method

Miki Inada, Takahiro Koga, Yumi Tanaka, Naoya Enomoto and Junichi Hojo

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University, 744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0315, Japan.

Received July 4, 2011

SYNOPSIS

Rice chaff can be converted into activated carbon by alkaline treatment at high temperature. In this study, we tried to synthesize activated carbon from rice chaff by microwave hydrothermal treatment with NaOH solution. Rice chaff was heated at 700 °C for 1 h in N₂ after HCl treatment to remove impurity, such as alkali metals, resulting in the formation of charcoal. The charcoal was mixed with NaOH aqueous solution, and then heated at 100 °C under microwave irradiation. After heating, the product was separated by filtration, washed with deionized water and dried at 50 °C. The specific surface area of product was 1060 m²/g under microwave irradiation and 690 m²/g by conventional heating with autoclave, which indicates that microwave hydrothermal treatment is effective for activation of charcoal.

KEY WORDS

rice chaff, activated carbon, hydrothermal treatment, microwave irradiation

1 結 言

活性炭は、マクロ孔からミクロ孔までの多種多様な細孔が炭素内部に網目状に張り巡らされた多孔質炭素材料である¹⁾. 比表面積が非常に高く、種々の物質を吸着可能であることから、水質浄化、ガス分離など、幅広い分野で使用されている. 近年は、キャパシタなどの電極材料への応用も展開されており、高比表面積だけでなく、吸着質に適した表面制御も重要となっている.

活性炭は炭素物質を高温度でガスや薬品と反応させる賦活処理によって作られる. 現在用いられている原料には、木材、のこくず、ヤシ殻、パルプ廃液などの植物系原料と、石炭、石油重質油などの化石燃料系原料がある. 最近では、環境保全、資源およびエネルギーの有効利用の面から、タイヤ、食品、繊維、炭化燃料など様々な廃棄物からも活性炭が製造されてお

り、その中の一つに米の生産に伴い生成する籾殻が挙げられる. 籾殻は国内で年間約 150–180 万トン排出されており、その成分はリグニン、セルロース、ペントサンなどの有機物質とシリカである (Table 1). 籾殻を原料とした活性炭の合成は奥谷ら²⁾により報告されており、炭化した籾殻をアルカリと混合して高温で焼成する熔融アルカリ処理により、3000 m²/g を超える高比表面積活性炭が生成している. このような非常に高い比表面積は、賦活過程でアルカリが炭素を浸食することでミクロ孔が生成するためである. しかしながら、熔融アルカリ処理は大量のアルカリ (NaOH, KOH) ならびに高温での臍活を必要とするため、高コストとなる問題がある.

本研究では、マイクロ波水熱法による籾殻からの活性炭合成を試みた. マイクロ波を液相反応に応用した場合、急速加熱、選択加熱、内部加熱が可能であり、反応時間の大幅な短

Table 1 Composition of rice chaff (wt%).

cellulose	lignin	pentosan	crude fat	water	silica	alkali metals
32.7	21.8	17	0.4	8.2	18.8	1.2

縮, 新規な低コストプロセス, 新物質・新機能の創製などが期待される。これまで, $\text{CdS}^{(3)}$, $\text{Ni}^{(4)}$, $\text{TiO}_2^{(5)}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3^{(6)}$, ゼオライト $\text{Y}^{(7)}$ などの粒子合成が報告されている。著者らは, 石炭フライアッシュのアルカリ水熱処理によるゼオライト合成 $^{(8)}$, 水熱法による TiO_2 粒子合成 $^{(9)}$ にマイクロ波加熱を適用し, マイクロ波が水溶媒中での固体の溶解を著しく促進し, 反応効率を高めることを明らかにした。また, 金属アルコキシドと有機テンプレートを含む水相を油相に分散させたW/Oエマルジョンにマイクロ波照射することで, 水相エマルジョンが選択加熱され, 球状のメソポーラスシリカ粒子の合成に成功した $^{(10,11)}$ 。このマイクロ波を籾殻炭化物のアルカリ水熱処理に活用することにより, 高い反応活性が期待できる。また, 炭素は高いマイクロ波吸収特性を持つため, 水溶液中でもマイクロ波を吸収し, 局所的な内部加熱により賦活が進行すると期待できる。

2 実験方法

籾殻中のアルカリ金属等を除去するため, リーチングとして, 300 ml 丸底フラスコ中, 籾殻 15 g を 150 ml の 0.83 M HCl と混合し, 2 h 還流した。水洗後, 電気炉中, N_2 中, $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し, 700°C , 1 h 焼成して籾殻炭化物を得た。籾殻炭化物 1 g をテフロン容器 (容量 100 ml) に入れ, 40 ml の 2.5–10 M NaOH 水溶液を添加し, マイクロ波発生装置 MARS5X (CEM Co.) を用いて 300 W, $100\text{--}200^\circ\text{C}$ で 15 min–5 h 加熱した。比較のため, オートクレーブ (100 ml テフロン容器) を用いて合成を行った (通常加熱法)。ろ過により生成物を回収し, pH が中性になるまで水洗した後, 50°C で乾燥し, 生成物を得た。生成物は, 蛍光 X 線による定量測定 (XRF-WDX; 波長分散小型蛍光 X 線分析装置 Supermini (株) リガク製), N_2 吸着測定 (BELSORP-miniII (日本ベル) 製) により評価した。

3 実験結果および考察

3.1 籾殻の炭化温度

籾殻の炭化温度を $600\text{--}1000^\circ\text{C}$ で変え, 最適の炭化温度を調査した。炭化条件と炭化収率, 比表面積, 組成分析結果を Table 2 に示す。Fig.1 は炭化物の N_2 吸着等温線であり, Fig.2 に炭化温度による炭化物収率と比表面積の変化を示している。炭化試料は主に炭素と残留 SiO_2 からなり, アルカリ残渣としてカリウムが存在していることが分かる。炭化温度の上昇と

ともに炭化収率が減少しており, これは籾殻からの有機物の揮散のためである。 N_2 吸着等温線は, 炭化温度が低い場合, 低圧部での立ち上がりが大きくミクロ孔が多いことが分かる。炭化温度が高くなるとミクロ孔が減少し, 高圧部での立ち上がりが大きくなりサイズの大きなマクロ孔が生成しているこ

Fig.1 N_2 adsorption isotherm of charcoal obtained by carbonization of rice chaff at (a) 600°C , (b) 700°C , (c) 800°C , (d) 900°C and (e) 1000°C .

Fig.2 Changes in yield of charcoal and specific surface area with temperature for carbonization.

Table 2 Conditions for the carbonization of rice chaff.

Temperature for carbonization ($^\circ\text{C}$)	Yield of charcoal (%)	Specific surface area (m^2/g)	Composition (wt%)		
			C	Si	K
600	30	253	61	34	4.7
700	27	265	57	38	4.9
800	24	170	53	42	5.2
900	21	140	49	45	6.3
1000	20	62	47	47	5.7

とが分かる。結果として炭化温度上昇に伴い比表面積が減少した。これは、焼成温度の上昇によるミクロ孔の崩壊および残留 SiO_2 の焼結によるものと考えられる。以上の結果から、炭化温度は 700°C にとどめた。

3.2 アルカリ水熱処理による活性炭合成

アルカリ水熱処理に対する通常加熱とマイクロ波加熱の比較、および、NaOH 濃度、加熱温度と時間の影響を調査した。合成条件と結果を Table 3 に示す。

3.2.1 加熱法の影響

粉炭炭化物を 5 M NaOH 水溶液中、通常加熱では 24 h、マイクロ波加熱では 30 min、加熱した。Fig.3 に生成物の N_2 吸着等温線を示す。粉炭炭化物 (Fig.3 (a)) は比表面積 $370 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度であり、約 35 wt% の SiO_2 を含んでいた。アルカリ水熱処理を行ったところ、いずれの加熱法でも SiO_2 含有量は 0.5 wt% 以下となり、比表面積は通常加熱 (Fig.3 (c)) で $690 \text{ m}^2/\text{g}$ 、マイクロ波加熱 (Fig.3 (d)) で $1060 \text{ m}^2/\text{g}$ に向上した。粉炭炭化物をアルカリ水溶液中、室温で 24 h 攪拌したところ (Fig.3 (b)), SiO_2 含有量は 7.5 wt%, 比表面積は $770 \text{ m}^2/\text{g}$ を示したことから、アルカリ処理により粉炭炭化物中の SiO_2 が除去されると、加熱なしでも比表面積は向上することがわかり、通常加熱での比表面積の増加は、アルカリ処理に伴う SiO_2 の除去によるものであると示唆された。一方、マイクロ波加熱では生成物の比表面積が $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えたことから、加熱過程で粉炭炭化物が賦活されたと考えられる。Fig.3 より、マイクロ波加熱では室温あるいは通常加熱に比べて低相対圧領域での吸着等温線の立ち上がりが大きく、ミクロ孔が発達したことが示唆される。一般的なアルカリ賦活では、賦活過程でアルカリが炭素を浸食することでミクロ孔が生成することから、マイクロ波アルカリ水熱処理においても炭素へのアルカリの浸食が促進され、ミクロ孔が発達したと考えられる。

3.2.2 NaOH 濃度の影響

粉炭炭化物を 2.5-10 M NaOH 水溶液中、 100°C で 1 h マイクロ波加熱し、アルカリ水熱処理時の NaOH 濃度の影響につ

いて調査した。いずれの濃度で処理しても、 SiO_2 含有量は 1 wt% 以下に低下した。Fig.4 に生成物の N_2 吸着等温線を示す。比表面積は NaOH 濃度 2.5 M で $620 \text{ m}^2/\text{g}$ 、5 M で $900 \text{ m}^2/\text{g}$ 、10 M で $860 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。2.5 M NaOH で処理した場合、低相対圧領域における N_2 吸着等温線の上昇が小さかったことから、 SiO_2 成分がほとんど除去されたにも関わらず比表面積が小さかったのは、賦活に必要なアルカリが不足したためミクロ孔が発達しなかったためだと示唆された。以上から、マイクロ波アルカリ水熱処理時の NaOH 濃度は 5 M が最適であることがわかった。

3.2.3 加熱温度と時間の影響

粉炭炭化物を 5 M NaOH 水溶液中、 $100\text{--}200^\circ\text{C}$ で 15 min-5 h マイクロ波加熱し、加熱温度と時間の影響を調査した。加熱時間を 1 h とし、温度を 100°C 、 150°C 、 200°C と変化させたところ、 N_2 吸着等温線と比表面積に大きな変化はなかった。加

Fig.3 N_2 adsorption isotherm of charcoal (a) before and (b-d) after activation with 5 M NaOH aqueous solution. The condition for activation was set as follows: (b) for 24 h at room temperature, (c) for 24 h at 100°C by using autoclave and (d) for 30 min at 100°C under microwave irradiation.

Table 3 Synthetic conditions of activated carbon by microwave hydrothermal method.

Temperature for carbonization ($^\circ\text{C}$)	NaOH (M)	Heating method	Temperature ($^\circ\text{C}$)	Time (h)	Specific surface area (m^2/g)	Composition (wt%)	
						C	Si
700	5	MW	100	0.5	1060	99	1
700	5	CH	100	24	686	99	1
700	5	Non	R.T.	24	765	99	1
700	2.5	MW	100	1	615	99	1
700	5	MW	100	1	899	99	1
700	10	MW	100	1	860	99	1
700	5	MW	150	1	856	99	1
700	5	MW	200	1	824	100	0
700	5	MW	100	0.25	838	99	1
700	5	MW	100	5	848	99	1

Fig. 4 N_2 adsorption isotherm of charcoal (a) before and (b-d) after activation with NaOH aqueous solution for 1 h under microwave irradiation. The NaOH concentration was set at (b) 2.5 M, (c) 5 M and (d) 10 M.

Fig. 5 N_2 adsorption isotherm of charcoal (a) before and (b-e) after activation with 5 M NaOH aqueous solution under microwave irradiation. The heating time was set for (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 1 h and (e) 5 h.

熱温度を 100°C とし、反応時間の影響を調査したところ、XRF-WDX 分析より、炭化物中の SiO_2 は 15 min の処理でほとんど除去されたことがわかった。Fig. 5 に加熱温度 100°C で時間を変えたときの生成物の N_2 吸着等温線を示す。比表面積は 15 min で $840\text{ m}^2/\text{g}$ 、30 min で $1060\text{ m}^2/\text{g}$ 、1 h で $900\text{ m}^2/\text{g}$ 、5 h で $850\text{ m}^2/\text{g}$ であった。吸着等温線の低相対圧領域に着目すると、加熱時間の増加に伴いミクロ孔の増加が見られ、さらに長時間加熱を行うとミクロ孔が減少したことが示唆された。マイクロ波水熱法において炭素にアルカリが浸食するためには 30 min 程度の処理が必要であり、それ以上では、ミクロ孔の崩壊により比表面積が減少することがわかった。

4 ま と め

籾殻をマイクロ波アルカリ水熱処理により活性炭に転換した。籾殻を N_2 中で焼成して得られる炭化物は SiO_2 成分を多量に含んでいたが、アルカリ水熱処理を行うと SiO_2 含有量は減少し、比表面積が向上した。通常加熱法では SiO_2 除去に伴う比表面積の向上のみが見られたのに対し、マイクロ波加熱法では比表面積増加が顕著であった。水熱プロセスにおいてマイクロ波照射により炭化物へのアルカリの浸食が促進されたことが示唆され、マイクロ波が炭化物の賦活に有効であることが証明された。

文 献

- 1) I. Abe, et al.: Sumi no Seizou to Riyou Gijutu, NTS Inc., (2009).
- 2) Miho Tanaka and Takeshi Okutani: "Production of Activated carbon from Rice Hulls", Preprints of Annual Meeting of The Ceramic Society of Japan, (2009) 213.
- 3) Y. Wada, H. Kuramoto, J. Anand, T. Kitamura, T. Sakata, H.

Mori, and S. Yanagida: "Microwave-assisted size control of CdS nanocrystallites", J. Mater. Chem., 11 (2001) 1936-1940.

- 4) Y. Wada, H. Kuramoto, T. Sakata, H. Mori, T. Sumida, T. Kitamura, and S. Yanagida: "Preparation of Nano-sized Nickel Metal Particles by Microwave Irradiation", Chem. Lett., 28 (1999) 607-608.
- 5) T. Yamamoto, Y. Wada, H. Yin, T. Sakata, H. Mori, and S. Yanagida: "Microwave-Driven Polyol Method for Preparation of TiO_2 Nanocrystallites", Chem. Lett., 31 (2002) 964-965.
- 6) H. Katsuki and S. Komarneni: "Microwave-Hydrothermal Synthesis of Monodispersed Nanophase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ", J. Am. Ceram. Soc., 84 (2001) 2313-2317.
- 7) A. Arafat, J.C. Jansen, A.R. Ebaid, and H. van Bekkum: "Microwave preparation of zeolite Y and ZSM-5", Zeolites, 13 (1993) 162-165.
- 8) M. Inada, H. Tsujimoto, Y. Eguchi, N. Enomoto, and J. Hojo: "Microwave-assisted Zeolite Synthesis from Coal Fly Ash in Hydrothermal Process", Fuel, 84 (2005) 1482-1486.
- 9) M. Inada, K. Kamada, N. Enomoto, and J. Hojo: "Microwave Effect for Synthesis of TiO_2 Particles by Self-hydrolysis of TiOCl_2 ", Journal of the Ceramic Society of Japan, 114 (2006) 814-818.
- 10) M. Inada, A. Nishinosono, K. Kamada, N. Enomoto, and J. Hojo: "Microwave-assisted Sol-gel Process for Production of Spherical Mesoporous Silica Materials", Journal of Materials Science, 43 (2008) 2362-2366.
- 11) M. Inada, N. Enomoto, and J. Hojo: "Synthesis and Photocatalytic Activity of Mesoporous $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ", Research on Chemical Intermediates, 36 (2010) 115-120.