

水熱炭化処理による麦茶粕からの硫黄担持炭の調製

PREPARATION OF SULFUR-IMPREGNATED CARBON FROM BARLEY TEA RESIDUE

USING HYDROTHERMAL CARBONIZATION

和嶋隆昌*・奥谷匠**

by Takaaki WAJIMA and Takumi OKUTANI

1. はじめに

わが国では、清涼飲料水の製造が盛んであり、年間2 GLの生産が行われている。成分を抽出した後は高含水率の飲料残渣が大量に発生しており、肥料化や飼料化などの再利用がなされている。飲料残渣の一種である麦茶粕は、他の飲料残渣と比べて乾燥が難しいことや、焙煎によるタンパク質の熱変性があることから、肥料化や飼料化による利用が難しく、焼却処分がなされている。飲料残渣の焼却処分は、高含水率のため高エネルギーが必要となり高コストとなることや発生する焼却灰は限られた埋立地を圧迫するため新たな利用法が求められている。

バイオマス廃棄物の有効利用法の一つに、バイオマス廃棄物を原料とした活性炭の製造が挙げられる¹⁾。活性炭は、結晶部分と非晶部分からなる炭素質材料であり、多孔質構造をもつため高い比表面積を持ち、表面にはフェノール性ヒドロキシ基(-OH)やカルボニル基(-C=O)、カルボキシル基(-C(=O)OH)といった酸素官能基を有する²⁾。そのため、活性炭は高い吸着能を持ち、環境浄化剤や脱臭剤などに広く利用されている。活性炭の表面は一般に疎水性であるため、同じく疎水性の有機化合物の吸着に有利である。一方で、親水性の金属イオンの吸着には不向きであるため、目的とする金属イオン吸着に適した表面官能基を導入することで、化学吸着による金属イオンの吸着に用いられている³⁾。

通常の活性炭の性質を重金属吸着向けに改善した炭素材料として、硫黄担持炭がある。硫黄担持炭は、表面に硫黄官能基を導入した炭化物である。硫黄官能基は、HSAB(Hard and Soft Acids and Bases)則における軟らかい塩基であり、軟らかい酸に分類される重金属と高い親和性を持つとされる⁴⁾。そのため硫黄担持炭は、硬い塩基である酸素官能基を有する活性炭と比較して、水銀(Hg)⁵⁻⁷⁾、ニッケル(Ni)^{8, 9)}、鉛(Pb)^{10, 11)}など様々な重金属に高い吸着能を持つ。

一方で、麦茶粕などの飲料残渣は炭化処理の前処理として乾燥工程が必要であり、含まれる大量の水を蒸発させるために高エネルギーが必要となることが課題である。そこで、麦茶粕の炭化処理法として水熱炭化法に着目した。水熱炭化法は高温・高圧の液中で物質を熱分解する方法であり、炭化工程で乾燥を必要とせず、表面に吸着に関わる官能基を多く生成できる特徴がある。従来の炭化物の作製法である気相での炭化と異なり、水熱炭化法は水中で反応を行うため炭化工程の前処理として乾燥を必要としない。従来法では前処理として乾燥が必要となり、炭化が難しかった麦茶粕などの様々な有機系廃棄物・未利用物に対して新たな炭化法として利用できる可能性がある¹²⁻¹⁴⁾。一方で、水熱炭化法により、硫黄を導入した炭化物を調製した報告はこれまで見当たらない。

本研究では、麦茶粕を硫黄化合物とともに水熱炭化処理することで、高い金属吸着能を持つ硫黄担持炭の調製を試みた。水熱炭化法による硫黄担持炭の調製は、従来法に比べて低エネルギーで硫黄官能基を多く導入した炭化物が調製できる可能性がある。



図1 麦茶粕の外観

表1 麦茶粕の成分

	Content
Proximate (wt. %, d. b.)	
Moisture	70.2
Organic content	29.1
Ultimate (wt. %, d. a. f.)	
C	46.8
H	6.3
N	3.0
O	43.9
Ash	0.7
SiO ₂	37.5
P ₂ O ₅	25.1
CaO	20.3
K ₂ O	7.6
MgO	4.8
Fe ₂ O ₃	3.3

d. b. : dry base, d. a. f. : dry ash free base

粉末X線回折装置(XRD, D8Advance, Bruker AXS)で測定した麦茶粕の鉱物組成を図2に示す。なお、XRDは、管電圧40 kV、管電流40 mA、Ni β フィルターで20°/minの測定条件で操作した。10-30°のブロードなピークを示し、有機物の構成元素比とあわせて考えると主に非晶質なセルロース(C₆H₁₀O₅)から成ると推察される。

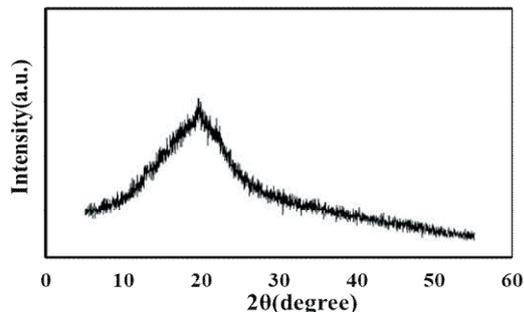


図2 麦茶粕のXRDパターン

麦茶粕の走査型電子顕微鏡(SEM, JSM-6510A, JOEL)写真を図3に示す。麦茶粕は主に滑らかな表面をもつ50 μ m程度の粒子の集まりであった。

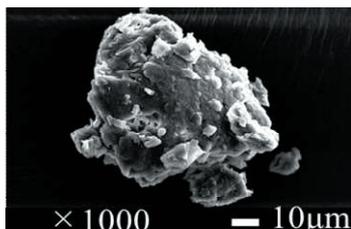


図3 麦茶粕のSEM写真

2. 2 水熱炭化処理

水を含んだ状態で麦茶粕(1 g)を密閉反応容器(TS C-0011、耐圧硝子工業)(図4)に入れて、蒸留水、10 M NaOH水溶液、8 M NaSH水溶液のいずれかの溶液を200 μ L添加し封入した。反応容器を電気炉に入れ、設定温度150-350 °C、昇温時間30分、保持時間1時間で加熱した。なお、ガスによるパージなどはおこなわず、飽和水での水熱炭化を試みている。加熱後、反応容器を水浴で急冷し、反応容器内部を蒸留水で洗い、濾過・水洗を行うことで固形分を得た。固形分は乾燥し生成物とし、その重量を測定した。重量収率(Y) (%)は、乾燥後の生成物の重量(W) (g)を測定し、処理前の麦茶粕の投入した重量(W_0) (g)から次の(1)式で求めた。

$$Y = W/W_0 \times 100 \quad (1)$$

得られた生成物は乾燥・粉碎した。以降、蒸留水で作成したものをPW、NaSH水溶液で作成したものをPS、NaOHで作成したものをPOと記述する。なお、測定値は2~4回測定した値の平均を用いている。

作製した吸着材の表面構造を、金イオンコータで表面をコーティングしたのちに走査型電子顕微鏡(SEM, JSM-6510A, JEOL)で表面形状を観察し、表面の元素比(C, O, S)をエネルギー分散型X線分光装置(EDS, EX-94300S4L1Q, JEOL)で調べた。一部の試料に関しては、硫黄含有量をXRFで、比表面積をBET比表面積装置(Macrosorb1210, Mountech)で調べた。なお、硫黄を含まない市販の活性炭(Wako)を比較として用いた。

2. 3 溶出液評価

灰分の主成分であるケイ素、カルシウム、リンの反応溶液への溶出量を調べた。ろ液として回収した反応液は、0.2 μ mのメンブレンフィルターを通し硝酸酸性した後、原子吸光光度法(AAS, AAnalyst200, Perkin Elmer)でケイ素、カルシウムを、モリブデンブルー法でリン酸を測定した。灰分中のケイ素、カルシウム、リンの最大抽出量は以下のように求めた。麦茶粕を815°Cで2時間加熱し調製した灰分(70 mg)に炭酸ナトリウム(2.0 g)を加え、1000°Cで30分間加熱処理を行った。加熱処理後に1 mol/Lの硝酸水溶液(100 mL)でろつば内を洗浄し溶融した灰分を溶出させ、最大抽出量の抽出液を作成した。なお、試料からの最大抽出量は、ケイ素(0.77 mg/g)、カルシウム(0.50 mg/g)、リン(1.0 mg/g)となった。各元素の反応溶液への抽出率(E) (%)は反応溶液への灰分の溶出量(C) (mg/L)と各成分の最大抽出量(C_{max}) (mg/L)を用いて以下の(2)式で求めた。

$$E = C/C_{max} \times 100 \quad (2)$$

2. 4 金属吸着能評価

銅(Cu)を用いたバッチ式吸着実験で作成した炭化物の金属吸着能を評価した。0.05 gの原料(RM)、市販活性炭(AC)、硫黄を添加し350℃で水熱処理した生成物(PS-350)を、1.5 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液(20 mL)に加え、室温で1時間の振盪(200 rpm)を行った。振盪後、遠心分離を10 min行い、上澄み液を0.2 μm メンブレンフィルターに通した後に、原子吸光分析装置で銅の濃度を測定した。初期濃度(C_0)と測定濃度(C)の差から以下の(3)式で銅回収率を(R)を算出した。

$$R = (C_0 - C) / C_0 \times 100 \quad (3)$$

振盪後の試料は、濾過、乾燥したのち鉱物相をXRDで、表面形状をSEMで、表面元素組成をEDSで調べた。



図4 密閉型反応容器

3. 結果および考察

硫黄を添加して各温度で水熱炭化処理した麦茶粕(PS)の粉碎前の様子を図5に示す。原料は種子状の塊(図1)であったが、生成物は反応温度の上昇とともに原形(150℃)→繊維状(250℃)→粒状(300℃)となり、原形や繊維状のものでは外見に原料の色が残っており、粉碎すると繊維状のものが見られたが、300℃、350℃の粒状の生成物は外見の色は残らず黒く容易に粉碎された。原料は滑らかな表面であったが(図1)、PS-350では凹凸のある粗い表面が見られた。なお、PW、POも同様の様子であった。温度上昇とともに炭化反応が促進され、繊維構造が崩れ小さくなっていくと推察される。

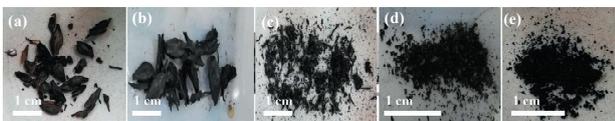


図5 硫黄を添加し各温度で水熱炭化処理した麦茶粕(PS)の様子：(a) 150℃ (PS-150)、(b) 200℃ (PS-200)、(c) 250℃ (PS-250)、(d) 300℃ (PS-300)、(e) 350℃ (PS-350)

このことから、250℃から300℃にかけて構造に大きな変化が起こっていると考えられる。これは報告されているセルロースの水熱炭化反応と一致する¹⁴⁾。300℃以上で水熱炭化反応が起こり麦茶粕から炭化物が得られると推察される。

各温度における麦茶粕の水熱炭化処理物の重量収率を図6に示す。PWの重量収率は温度が増加するとともに単調に減少した。一方、PO、PSは温度が上昇すると収率がPWに比べて大きく減少した。POとPSで重量収率が大きく低下するのは、塩基性物質であるNaOHやNaSHが触媒として作用することで、セルロース系物質の加水分解反応を促進するため¹⁴⁾と考えられる。

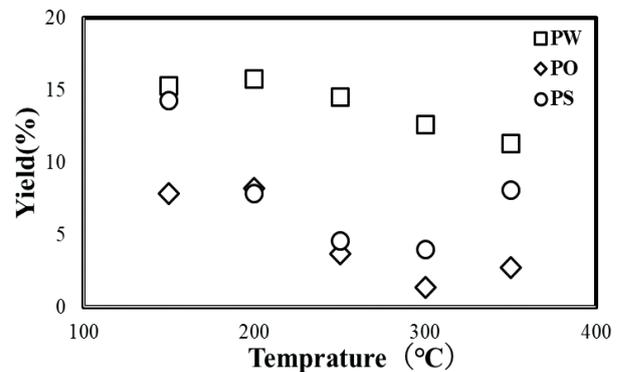


図6 各温度における麦茶粕の水熱炭化処理物の重量収率

各炭化生成物の表面のC、O、S元素比を表2に示す。すべての炭化生成物は炭素と酸素が主成分で、300℃に比べて350℃で酸素成分が減少し炭素成分が増加していた。高い温度において炭化が進んでいると考えられる。硫黄存在下で水熱炭化を施したPSの表面で硫黄の存在を確認できた。このことより、硫黄存在下における水熱炭化により硫黄含有炭化物が得られることがわかった。

表2 各炭化生成物の表面のC、O、S元素比

Sample	Element (wt.%)		
	C	O	S
PW-300	75.4	24.2	-
PW-350	87.7	12.3	-
PO-300	72.0	28.0	-
PO-350	87.5	12.5	-
PS-300	76.2	14.8	7.9
PS-350	82.9	13.4	3.7

各試料の硫黄含有量と比表面積を表3に示す。PS-350は、原料(RM)、PW-350、市販の活性炭(AC)に比べて高い硫黄含有量を示しており、比表面積はACと比べると低い为原料に比べて約20倍と高くPW-350とほぼ変わらなかった。なお、表2との値の違いは計測方法の違いによるものである。

表3 各試料の硫黄含有量と比表面積

Sample	Sulfur (wt. %)	SSA (m ² /g)
RM	0.4	0.25
PS-350	17.7	5.6
PW-350	0.6	5.4
AC	0.7	500

PS-200とPS-350のSEM写真を図7に示す。原料に比べてPS-200では表面に球状物質がつながった様子が確認されるが、PS-350では独立した粒径5 μ m程度以下の粒状粒子が集まっている様子が観察された。粒子をつなげていた物質が分解されて粒子が独立することで多孔質化され比表面積が増加したと推察される。

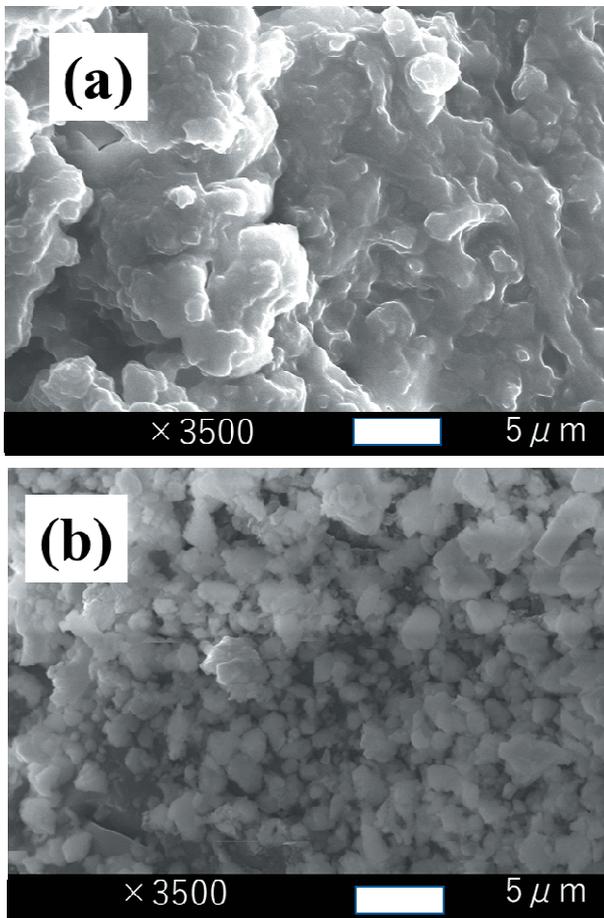


図7 (a) PS-200と(b) PS-350のSEM写真

各水熱炭化処理における反応液へのSi、Ca、Pの抽出率を図8に示す。全体的に溶出は少なく、PWを得る無添加の処理ではCa、水酸化ナトリウムを用いるPOを得る処理ではSiとP、硫黄を添加するPSを得る処理ではP

が多く溶出したが、20~50%程度であった。このことより、水熱炭化処理では無機成分はほぼ半分以上が固相に残った状態で炭化されていることがわかった。

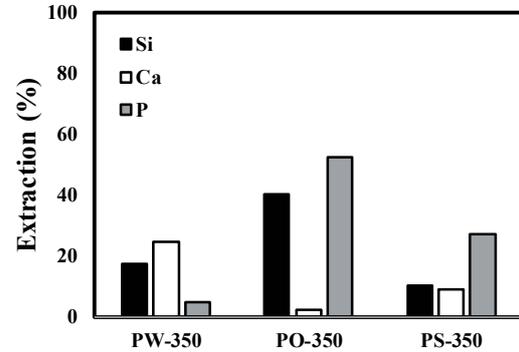
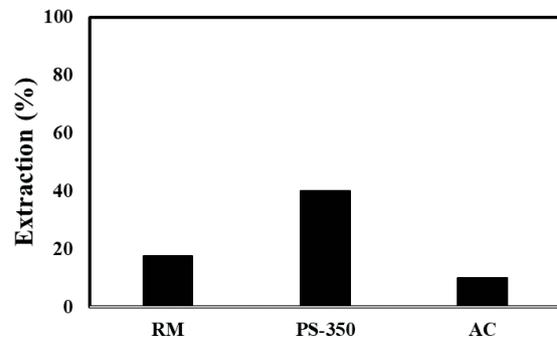


図8 各水熱炭化処理における反応液へのSi、Ca、Pの抽出率

原料、PS-350および活性炭の銅回収率を図9に示す。PS-350は原料に比べて高い銅回収率(約7倍)を示し、比較した市販の活性炭に比べても高い回収率を示した。このことより、水熱炭化処理により重金属吸着能の高い硫黄含有炭化物が得られることがわかった。

図9 原料、PS-350および活性炭の銅回収率



銅吸着後のPS-350のSEM写真を図10に示す。表面の様子は吸着前の状態(図7(b))とほぼ同様であり構造変化が見られない一方で、赤四角内をEDSで分析したところ硫黄とともに数%の銅が検出された。このことより、PS-350は構造を変えず比表面積が小さいまま変わらず物理吸着の増加は期待できないが、表面の硫黄官能基により銅を化学吸着していると考えられる。

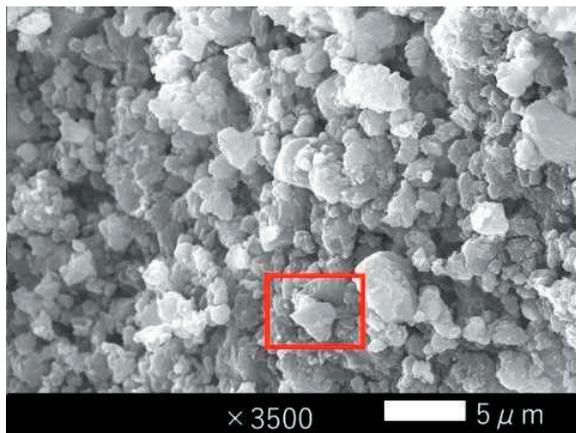


図10 銅吸着後のPS-350のSEM写真

4. おわりに

本研究では、麦茶粕を硫黄化合物とともに水熱炭化することで重金属回収能をもつ硫黄担持炭の作製を試みた。その結果、以下のことが分かった。

- ・反応温度が300℃以上で麦茶粕においても水熱炭化反応が観察された。

- ・麦茶粕に硫黄共存下で水熱炭化処理を行うことで硫黄を含む炭化物が生成することがわかった。

- ・麦茶粕から水熱炭化処理により生成した硫黄を含む炭化物は、市販の活性炭より高い銅回収率を示した。

以上のことより、水熱炭化処理により麦茶粕から金属回収能を持つ硫黄担持炭が作製できる可能性が示唆された。今後、炭化反応を詳細に調べ、炭化プロセスや硫黄担持プロセスの解明、硫黄の存在形態と金属回収反応の関連などを詳細に検討し、高機能材料の開発につなげていく予定である。

参考文献

- 1) 安部郁夫：活性炭の製造方法，炭素，Vol. 225，pp. 373-381 (2006)
- 2) 柳井弘：活性炭読本，日刊工業新聞社出版 (1976)
- 3) 吉原和矢他：活性炭による重金属イオン吸着に及ぼす溶液のpHおよび共存電解質の影響，炭素，Vol. 237，pp. 61-66 (2009)
- 4) R. G. Pearson: Hard and Soft Acids and Bases, J. Am. Chem. Soc., Vol. 85, No. 22, pp. 3533-3539 (1963)
- 5) T. Wajima and K. Sugawara: Adsorption behavior of mercury from aqueous solution using sulfur-impregnated adsorbent developed from coal, Fuel Process. Technol., Vol. 92, pp.1322-1327 (2011)
- 6) K. S. K. Reddy, A. A. Shoaibi and C. Srinivasa kannan: Gas-phase mercury removal through sulfur impregnated porous carbon, J. Ind. Eng. Chem., V

ol. 20, pp.2969- 2974 (2013)

- 7) L. Qiu, Y. Zhai, H. Chen, X. Liu, L. Zhu, C. Li and G. Zeng: Removal of elemental mercury from simulated flue gas by a novel composite sulfurized activated carbon, Energy Sour., Part A, Vol. 40, No. 4, pp. 381- 387 (2018)

- 8) T. Wajima: Preparation of Carbonaceous sulfur-impregnated adsorbent from rice straw for nickel recovery from nickel plating waste solution, Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour., Vol. 23, No. 1, p. p.117-122 (2018)

- 9) M. Iguchi and T. Wajima: Preparation of sulfur-impregnated carbonaceous filter with high heavy metal adsorption capacity, J. Ion Exch., Vol. 29, No. 3, pp.153-157 (2018)

- 10) J. Goel, K. Kadirvelu, C. Rajagopal and G.V. Kumer: Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: batch and column studies, J. Hazard. Mater., Vol. 125, pp.211-220 (2005)

- 11) T. Wajima: Preparation of adsorbent with lead removal ability from paper sludge using sulfur-impregnation, APCBEE Procedia, Vol. 10, pp.164-169 (2014)

- 12) 長谷川功: 木質バイオマスの水熱反応による前処理と転換技術, 関西大学理工学会誌, Vol. 23, pp. 19-22 (2016)

- 13) M. Heidaria, A. Duttaa, B. Acharyab and S. Mahmuda, A review of the current knowledge and challenges of hydrothermal carbonization for biomass conversion, J. Energy Inst., Vol. 92, pp. 1779-1799 (2019)

- 14) B. Hu, K. Wang, L. Wu, S. H. Yu, M. Antonietti and M. M. Titirici: Engineering Carbon Materials from the Hydrothermal Carbonization Process of Biomass, Adv. Mater., Vol. 22, pp. 813-828 (2010)

(2023年1月23日受付 2023年6月30日受理)