

製糖副産物（バガス）を用いた高性能吸着剤の開発

平良直秀、柴田秀夫¹、丸田賢二¹、浦島親行¹

1 はじめに

本県の製糖産業を含む甘蔗国産糖価格は、海外からの輸入糖価格に比べて数倍も高く、その国際競争力はきわめて脆弱である。近年、関係法も糖価安定法から糖価調整法に変わり、WTO等における関税障壁の撤廃圧力を受けて、糖価の内外価格差の縮小政策が推進されつつある。現在、日本における現行甘蔗糖生産システムは、製糖工場の全販売額の99%以上を原料糖の売上げ額が占めるほど、砂糖生産販売オンリーのシステムとなっており、その最も肝心な製品である原料糖の急激で大幅な価格引下げで、今や本県全製糖工場の存続そのものが脅かされている。工場と原料サトウキビ生産農家の関係が車の両輪であるところから、製糖工場存続の危機は、今やさとうきび産業の存続をもゆるがす大きな問題になろうとしている。

こうした背景において、これまで唯一の製品であった原料糖に加えて、製糖副産物の高付加価値有効利用が図られるならば、製糖工場の収入は砂糖販売額+ α となり、その分工場の経営安定に寄与することが期待される。

そこで、製糖工場で発生する副産物の一つとして、サトウキビの絞り粕（バガス）があり、これに着目した。なぜならバガスは内部構造が活性炭として最適のハニカム構造をなし、付加価値の高い活性炭としての活用が期待できるためである。現在、沖縄県内の製糖工場から年間約23万トン（サトウキビの約25%）のバガスが発生し、その大部分が工場の燃料として利用されている。

これまでの基礎研究において、バガスを原料とした活性炭の試作を行い、比表面積が $1,000\text{m}^2/\text{g}$ を越えるものを得ており¹⁾、バガスが活性炭原料として有望であることを確認している。

しかし、沖縄県内の製糖工場では1月～3月まで約3ヶ月間の製糖期間中、24時間体制でサトウキビの処理が行われるため、バガスはその時期に集中して多量に発生する。それらのバガスを工場内に保管するのは場所確保の問題があると同時に、火災の危険なども生じる。従って、工場内に滞らせることなく短時間で処理、製造する必要がある。これらのことから、本研究では、バガスを原料とした活性炭製造について、製糖工場の生産工程とマッチした迅速な活性炭化を目指して、工業的な生産が

可能となるための炭化、賦活等の基礎条件について検討した。

2 実験方法および実験条件

2-1 試料

試料は1998年度～2002年度期に沖縄本島内の製糖工場でリフュージョン方式により糖度抽出された後のバガスを使用した。使用前に風乾を行った。

2-2 炭化及び賦活試験方法

炭化に用いた実験装置は内径45mm ϕ 、長さ1,000mmの石英管を外熱式二分割型環状炉で加熱するもので、SUS網ボートに乗せた試料約7gを石英管内へ導入し、1.0ml/min流量の窒素ガス雰囲気下において加熱した。500℃までは約30℃/min、500℃以上は約10℃/minで昇温し、目的温度に達してから所定時間炭化を行い、自然冷却して取り出し、分析に供した。

賦活についても同様の装置及び昇温速度、窒素ガス流量で行った。賦活ガスは水蒸気を用いた。水蒸気の導入方法として、目的温度に達してから医療用点滴器を用いて炉内に規定量の水を滴下し、高温下で気化させた。賦活水蒸気量は $2.0\text{g}/\text{g試料}\cdot\text{hr}$ であった。

2-3 バガス繊維長分布の測定

乾燥試料約80gを9.5、6.7、5、2.8、1mmの篩を用いてロータップ式振とう機で10分間振とうして、ふるい分け、各分の重量を測定して、繊維長分布を求めた。

2-4 基本構造及び吸着性能の測定

炭化、賦活を行った後、乳鉢で粉砕し、105℃で2時間以上乾燥したものを試料として分析に供した。比表面積の測定は、島津製作所 micromeritics Flowsorb II 2300を用いたBET1点法で行った。また、COULTER社 オムニソープ360を用いてBJH細孔分布、細孔容積を求めた。ミクロ孔容積はMP-plotよりMP法による吸着等温線から計算し、半径1nm以下の値を求めた。

吸着性能については、JWWA K113(1999)水道用粉末活性炭試験方法に準拠して、メチレンブルー脱色力及びヨウ素吸着性能を測定した。

¹⁾協同組合アールアンドディ北九州

3 実験結果及び考察

3-1 炭化及び賦活試験結果

3-1-1 炭化試験結果

上述したように、製糖工程から産出するバガスはそのままの状態では保存が困難であるが、炭化処理を行うことで容積が小さくなり、保存性も良くなる。また、炭化条件は良質な活性炭を得るための重要な第1工程である。そこで、適切な炭化温度及び炭化時間について、比表面積を指標として検討した。

300℃～900℃の温度範囲で、15分及び60分間炭化を行った場合の炭化温度と比表面積の関係を図1に示す。炭化時間15分では400℃付近から比表面積が急激に増大して、500℃を越えると200m²/g以上となり炭化が進行した。一方、800℃を越えると比表面積は減少傾向がみられた。高温側で低下する原因は一部の灰化や炭素基質の熱収縮により孔の収縮が起るため^{2), 3)}と考えられる。

この結果から、炭化温度を500℃とすることとした。

次に炭化時間について検討した。図2に500℃における炭化時間と比表面積の関係を示す。炭化による比表面積の増大は炭化10分から進行し、約30分には250m²/gとなり、その後ほぼ一定となった。

ここで、15分炭化と30分炭化の比表面積の差は15%程度であり、迅速処理という時間的な有利性を考慮し、適切炭化時間を15分とした。

3-1-2 賦活試験結果

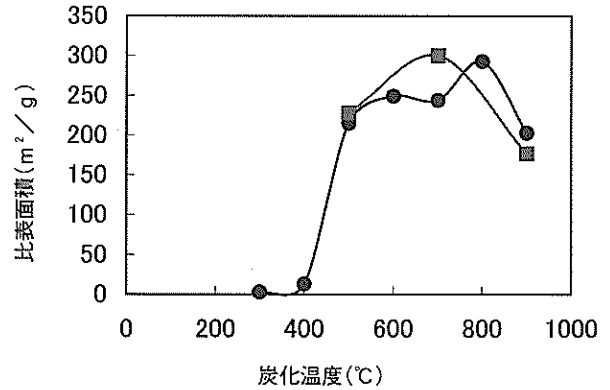
炭化試験結果に基づき500℃で15分間炭化を行った試料について、温度条件を変えて60分間賦活を行った。図3に賦活温度と比表面積の関係を示す。700、800、900℃の3種類の温度条件のうち、800℃において、約800m²/gの最大比表面積が得られた。逆に900℃になると200m²/gに減少した。

続けて、賦活温度700℃及び800℃における賦活時間の影響を調べた。図4に賦活時間と比表面積の関係を示す。賦活温度700℃では、60分を経過しても比表面積は400m²/g台であった。120分を経過してようやく500m²/gを越えるものが得られた。

一方、賦活温度800℃では、賦活温度30分で500m²/gを越えるものが得られた。60分以上賦活を行うと約800m²/gとなり、一般的な椰子ガラ活性炭の比表面積値800～1200m²/gに近いものが得られた。

3-2 炭化・賦活同時処理

上述の結果から、500℃で15分間炭化処理を行ったものは、さらに賦活処理を行うことにより高品質化が図れることがわかった。従って、製糖期に迅速炭化処理を行って減容化し、保存性を良くした原料を製糖期が終了して



●—炭化時間: 15分 ■—炭化時間: 60分

図1 炭化温度と比表面積の関係

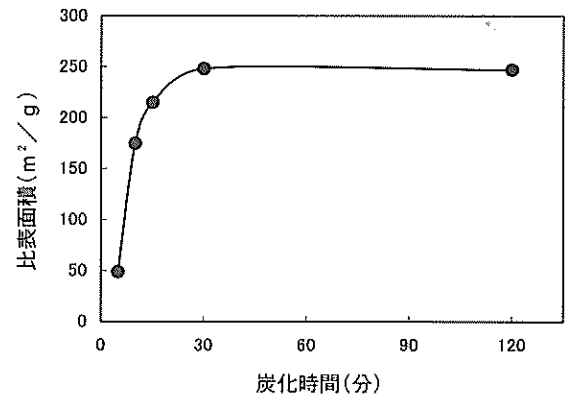


図2 炭化時間と比表面積の関係

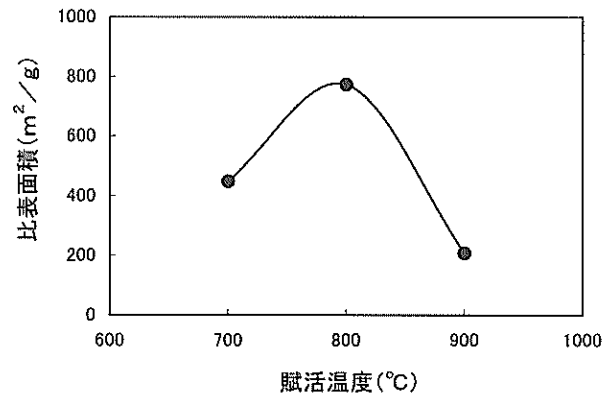
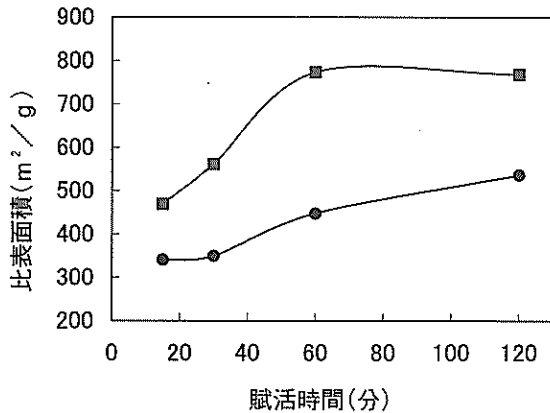


図3 賦活温度と比表面積の関係 (賦活時間: 60分)

から製品化することが可能である。

ここまで、従来行われている炭化と賦活を別工程で行う方法を検討したが、今回、工程を短縮し製造効率を高めることを狙いとして、炭化と賦活の同時処理を試みた。すなわち、原料を炉内に挿入してから、炭化温度を通り越してすぐに賦活温度まで昇温させ、水蒸気を導入して



●— 賦活温度: 700°C ■— 賦活温度: 800°C

図4 賦活時間と比表面積の関係

賦活処理を行う新しい活性炭製造法である。

図5に賦活時間を15分とした場合の温度と比表面積の関係を示す。

700℃～900℃の範囲で検討した結果、賦活温度800℃で500m²/gを越えるものができ、目標とする迅速活性炭化の目途を得た。

次に800℃の温度条件で賦活時間の影響をみた。図6に示すように60分で比表面積が約700m²/gの最大となった。その後減少し、120分を経過すると400m²/g以下となった。なお、得られた試料の収率は800℃の場合、15分処理で約20%、30分処理で約16%、120分処理で約13%であった。

3-3 バガスの長繊維及び短繊維の原料としての性質
サトウキビには表皮部分の長繊維(ファイバ)と内部の短繊維(ピス)があり、性質が若干異なることがわかっている¹⁾。

今回、長繊維と短繊維の活性炭原料として性質の違いをみるため、長繊維、短繊維にふるい分けることを試みた。

図7に1.7～9.5mmのふるいで、分級した結果を示す。その結果、長繊維と短繊維のきちっとした分布は得られず、繊維が細くなるにつれて割合が高くなることがわかった。このことから粒径の分布は製糖工場のミルの破碎特性に寄与するところが大きいと考えられた。しかし、目視で判断した結果、4mm以上の級分について、大部分が表皮部であることが確認できたので、今回、4mmを越える長繊維部と4mm以下の短繊維部に分け、原料としての特徴を調べた。

長繊維及び短繊維の割合は、それぞれ約26%及び74%であった。短繊維及び長繊維それぞれについて、800℃の温度条件で、30分の炭化・賦活同時処理を行った。

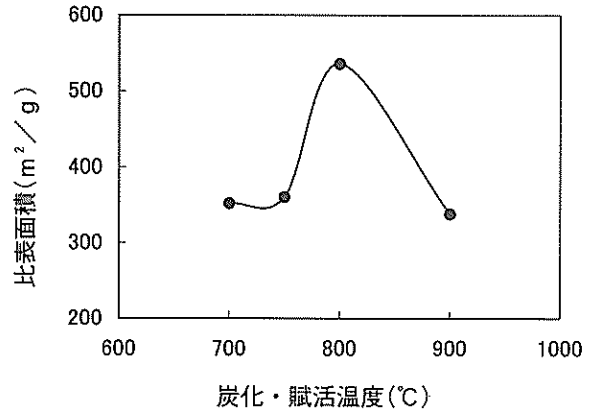


図5 炭化・賦活同時処理における温度の影響
(炭化・賦活時間: 15分)

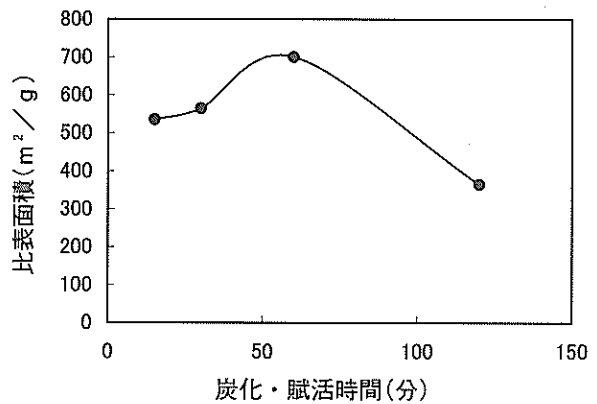


図6 炭化・賦活同時処理における
比表面積の時間変化
(炭化・賦活温度: 800°C)

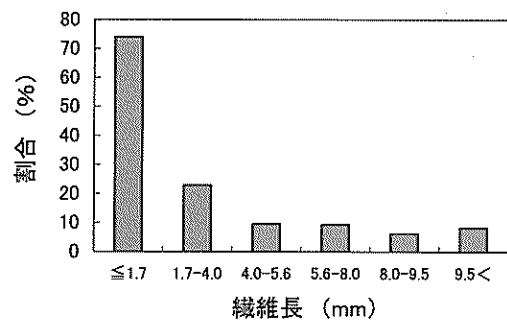


図7 バガスの繊維長分布

結果を表1に示す。上述した図4のふるい分け前での比表面積は560m²/gであったが、ふるい分けを行って炭化・賦活をした場合、短繊維が490m²/gのやや低い値、長繊維は740m²/gの高い値であることがわかった。

この結果から長繊維と短繊維をふるい分けることにより、異なった用途で製品化が行える可能性があることがわかった。

3-4 炭化物及び賦活炭の吸着性能

これまでの結果から迅速処理の条件でも高い比表面積をもつ活性炭の製造が可能であることがわかったが、次に吸着性能を評価するため代表的な試料について、メチレンブルー脱色力、ヨウ素吸着性能試験を行った。試験に用いた試料は、①500℃の15分炭化物、②500℃、15分炭化物の800℃、60分賦活炭、③800℃、15分の炭化・賦活同時処理炭であった。結果を表2に示す。

800℃で60分賦活を行った試料と800℃の15分炭化・賦活同時処理試料については、メチレンブルー脱色力はそれぞれ、56及び84ml/g、ヨウ素吸着性能は600及び640mg/gであった。

3-5 ダイオキシン吸着用活性炭としての性能

近年、ダイオキシン規制法による基準値の設定や環境意識の高まりから、ゴミ焼却場等におけるダイオキシン対策が盛んに行われてきている。ダイオキシン類の対策の一つとしてバグフィルターを用いた処理法がある。それは、ゴミ焼却時の燃焼ガスへ消石灰と共に粉末状活性炭を吹き付けて塩化水素ガスやダイオキシン類等を除去し、ろ布でこした後、環境中に放出する方法である。現在、沖縄県内では3カ所の焼却場でダイオキシン等除去用のバグフィルターが設置され、80トン/年以上の活性炭が使用されている。(ごみ1トンの焼却ガス処理を行うために活性炭が約2kg使用される。)今後、県内外の多くの施設においてバグフィルターが設置され、活性炭の需要はますます大きくなると予想される。

代表的なダイオキシン類、例えば、2,3,7,8-PCDDs分子の最大長さは約18Å、幅約10Å、厚さ4Åと想定されており、それらを吸着するための粉末活性炭の基本的な物性として、①平均細孔直径が20~50Å、②比表面積が500m²/g以上、③細孔容積が0.2cc/g以上、④粒子径平均が20μm程度という条件が必要とされている⁵⁾。

そこで、今回作成したバガスを原料とする活性炭が、ダイオキシン除去用の活性炭として適用可能かどうかを確認するため、代表的な試料について比表面積、細孔容積、細孔分布の測定を行った。試料は800℃、30分で炭化・賦活同時処理を行った長繊維炭及び短繊維炭であった。

表3に細孔容積及び比表面積の測定結果を示す。長繊維炭及び短繊維炭の比表面積は共に概ね500m²/g以上であった。また、全細孔容積も0.2cc/g以上であり、上記ダイオキシン除去用活性炭の性能を満たしていることがわかった。

図8に細孔分布曲線を示す。これより、長繊維炭及び短繊維炭はともに細孔分布が20Å付近に集中していることが確認された。

表1 バガスの長繊維と短繊維の重量比及び炭化・賦活物の比表面積

	割合 (%)	比表面積 (m ² /g)
長繊維 (>4mm)	25.7	740
短繊維 (≤4mm)	74.3	490

表2 炭化物及び賦活炭の吸着性能

	メチレンブルー脱色力 (ml/g)	ヨウ素吸着性能 (mg/g)
500℃、15分炭化	50 以下	500 以下
500℃、15分炭化 + 800℃ 60分賦活	56	600
800℃、15分炭化・賦活同時処理	84	640

表3 賦活炭の細孔容積及び比表面積

	全細孔容積 (cc/g)	ミクロ孔容積 1nm以下(cc/g)	比表面積 (m ² /g)
長繊維炭	0.64	0.35	780
短繊維炭	0.32	0.21	470

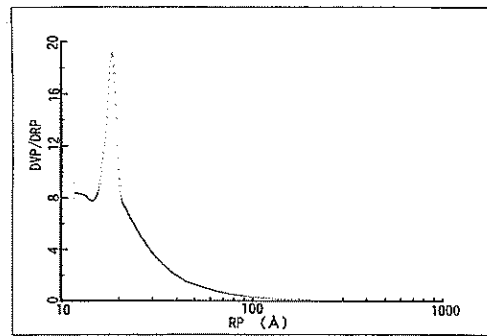


図8-1 バガス活性炭の細孔分布
a) 長繊維 (>4mm) 炭

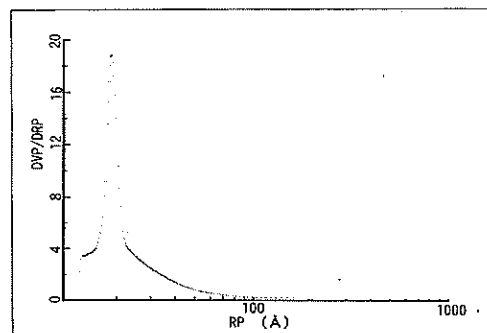


図8-2 バガス活性炭の細孔分布
b) 短繊維 (≤4mm) 炭

一方、粒子径については、粉碎・分級により、 $20\mu\text{m}$ のものを得ることができる。

以上のことから、バガスを原料として作成した活性炭は、ダイオキシン除去用として基本的な物性を十分に満たしていることが明らかになった。

4 おわりに

現在、国内の活性炭製造に用いられているヤシ殻や石炭等の輸入原料は質的・量的な確保が不安定である。また、その製造において破碎や整粒、炭化、賦活など多くの工程を行うため、製造コストが高い。そこで、本研究では製糖工程から安定して得られるバガスに着目し、活性炭化を試みた。バガスは破碎処理が行われており、量的な確保が容易で、品質も安定しているうえ、輸送費もかからないため、活性炭化で大幅なコストダウンが可能となる。

今回、工程の効率化と製糖工程との連結を可能とするため、通常数時間かけて行われる炭化等の処理工程を15分～30分で終了する条件を確立することを目指した。その結果、以下のことを達成することができた。

(1) 15分の迅速炭化と賦活処理を行うことによりヤシ殻活性炭に近い比表面積(約 $800\text{m}^2/\text{g}$)を有する活性炭を得ることができた。

(2) 製造工程をさらに短縮するため炭化と賦活を同時に15分間行うことにより、比表面積が $500\text{m}^2/\text{g}$ を越える活性炭が製造可能であることがわかった。

(3) 長繊維($>4\text{mm}$)と短繊維($\leq 4\text{mm}$)にふるい分けて炭化・賦活同時処理を行った試料ではいずれも、ダイオキシン除去用粉末活性炭の基本的物性である、

①平均細孔直径： $20\sim 50\text{\AA}$ 、

②比表面積： $500\text{m}^2/\text{g}$ 以上、

③細孔容積： $0.2\text{cc}/\text{g}$ 以上

の性能を得ることができた。

今後は、さらにバガス活性炭の用途開発を行い、二次加工条件等の検討及び製糖工程に適用するための連続炭化システムの開発を行っていく予定である。

謝辞

本事業を遂行するにあたり、試料提供等をいただいた翔南製糖株式会社様、分析等にご協力いただいた福岡県工業技術センター インテリア研究所 朝倉良平氏に謝意を表します。

参考文献

- 1) 比嘉三利、宮城周子、平良直秀、大城哲哉 県産資源活用による水処理用吸着剤の実用化に関する研究～製糖副産物を原料とする呈色廃水処理用吸着剤の製造～沖縄県工業試験場業務報告 19 p25 (1991)
- 2) 新村孝善、西元研了、宮原浩嘉、池本正二 黒松の炭化 鹿児島県工業技術センター研究報告 No 12 (1998)
- 3) 真田雄三、鈴木基之、藤元薫編 新版 活性炭—基礎と応用— 講談社
- 4) 廃棄物の処理・再利用編集委員会編 廃棄物の処理・再利用—無公害システムへのアプローチ— (株)建設産業調査会 p108 (1973)
- 5) 篠田高明著 立本英機、阿部郁夫監修 活性炭の応用技術 pp.281-288 第6節ダイオキシン類の除去とその問題点 2. 粉末活性炭吹き込み法によるダイオキシン類の除去と留意点 (株)テクノシステム (2000)

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターにご連絡ください。