

ビール粕炭賦活物による有機物の液相吸着†

平野 祐樹¹・高坂 智也¹・中島 慎輔¹・村山 憲弘¹・
芝田 隼次^{1††}・岡本 裕行²・木下 宗茂²¹ 関西大学工学部 化学工学科, 564-8680 大阪府吹田市山手町 3-3-35² アサヒビール(株) 事業開発研究所, 302-0106 茨城県守谷市緑 1-1-21

キーワード: ビール粕, 賦活, 活性炭, 有害有機物, 液相吸着

ビール工場から排出されるビール粕を原料として作成したビール粕炭に炭酸ガス賦活法, 水蒸気賦活法, 水酸化カリウム賦活法を適用し, ビール粕賦活炭を調製した. 得られた 3 種類のビール粕賦活炭を用いてフェノール, メチレンブルー, 1,2-ジクロロエタンおよび 1,2-ジクロロプロパンの液相吸着特性について検討した.

フェノールおよびメチレンブルーの吸着では, それぞれの吸着量は炭酸ガス賦活炭<水蒸気賦活炭<水酸化カリウム賦活炭の順に大きくなり, 各種賦活炭の比表面積および全細孔容積の大きさの順と一致した. 各種賦活炭のフェノールおよびメチレンブルー吸着量を比較すると, 分子径の小さいフェノールの方が吸着量は大きくなった. 1,2-ジクロロエタンおよび 1,2-ジクロロプロパンの吸着でも同様に, それぞれの吸着量は炭酸ガス賦活炭<水蒸気賦活炭<水酸化カリウム賦活炭の順に大きくなった. 各賦活炭の 1,2-ジクロロエタンおよび 1,2-ジクロロプロパン吸着量を比較すると, 両化合物の分子サイズは類似しているにも関わらず, 1,2-ジクロロプロパンの吸着量が 1,2-ジクロロエタンの 2 倍以上となった. この相違は, 両化合物の水に対する溶解度の違いに基づくものと考えられる. 溶解度の大きい 1,2-ジクロロエタンは溶媒中により安定に存在するため, 吸着量が小さくなったと考えられる.

緒 言

わが国では, 年間 1940 万 t (1996 年) の食品廃棄物が発生しており, そのうち家庭から発生する食品廃棄物が約 1000 万 t, 事業系から発生する廃棄物が 940 万 t となっている. 現在, 家庭および事業者の流通段階から発生する食品廃棄物の 99.7% は焼却処分されている. 工場などの製造段階から発生する食品廃棄物の半分程度についても焼却処理されており, 残り半分は利用されているが, その 93% が家畜の飼料および堆肥としての利用である. ゼロエミッション化の推進と廃棄物の安定した利用を目指すために, 新たな利用法の検討は食品工場における大きな課題となっている (The Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries of Japan, 2003).

ビール工場からは, ビールの製造により年間約 90 万 t の廃棄物が発生している. ビール工場から排出される廃棄物の約 80% は仕込み工程で発生するビール粕であり, 約 10% が排水処理で発生する汚泥, 約 7% がビンなどのガラス屑となっている. これまでビール粕は家畜の飼料として, 汚泥は有機肥料および堆肥として, ガラス屑は新ビンおよび建材として利用されてきた. ビール工場においてもっとも排出量の多いビール粕の新しい利用法の検討がビール工場のゼロエミッション化に必要となっている.

近年, 活性炭製造には様々な原料が使用されており, 木材, ヤシ殻, パルプ廃液などの植物由来の物質および石炭, 石油重質油,

石炭・石油系ピッチなどの鉱物由来の物質が挙げられる (Lee and Park, 2002; Lua and Yang, 2004). 廃タイヤ, 廃プラスチックなどの廃棄物を原料とした活性炭の製造に関する研究も行われている (Lin and Teng, 2002; Iguchi *et al.*, 1973; Kagawa *et al.*, 1992). 上記の原料物質は密度が大きく, 硬度の高いものがほとんどであるが, ビール粕のような硬度の低い物質を活性炭製造の原料として用いた研究は非常に少ない (Oh and Park, 2002; Hayashi *et al.*, 1999; Hayashi *et al.*, 2000). 活性炭は有機物の除去・分離プロセス, 触媒などに用いられてきた. 最近では, 溶剤回収への利用, 環境汚染問題と関連する水処理, 公害対策用吸着剤, 医療用吸着剤などの幅広い分野にわたって利用されている.

本研究では, ビール粕を原料として作成したビール粕炭から 3 種類の異なる賦活方法によりビール粕賦活炭を調製し, 有機物の液相吸着特性について検討した. 賦活方法として, 炭酸ガス賦活法, 水蒸気賦活法, 水酸化カリウム賦活法を適用した. 有機物としては, 分子サイズの異なる物質としてフェノールとメチレンブルーを, 化学構造が類似して水に対する溶解度の異なる物質として 1,2-ジクロロエタンと 1,2-ジクロロプロパンを選んだ.

1. 試薬および実験方法

ビール粕炭はアサヒビール(株)にてビール粕から作成されたものを用いた. ビール粕炭はビール粕を乾燥, 圧縮成型, 炭化させて得た直径 5 cm, 長さ 25 cm の円柱状の炭化物である. ビール粕は麦の外殻部分が主な成分であり, 繊維状の形状をしている. このビール粕炭を 0.5-1.0 cm に粉碎したものを賦活用の試料とし

† 2005 年 11 月 19 日受理

†† shibata@kansai-u.ac.jp

Table 1 Activation conditions of beer lees charcoals

Sample name	Activator	Activation temperature [°C]	Activation time [h]	Flow rate [cm ³ /min]
C900H1	CO ₂	900	1	100
C950H1	CO ₂	950	1	100
C1000H1	CO ₂	1000	1	100
C900H0.5	CO ₂	900	0.5	100
C900H2	CO ₂	900	2	100
H900H1	H ₂ O	900	1	250 (N ₂)
K800H1.5	KOH	800	1.5	250 (N ₂)

Table 2 Effect of activation temperature and time on physical property of beer lees charcoals activated by CO₂

	C900H1	C950H1	C1000H1
Specific surface area [m ² /g]	800	850	870
Total pore volume [cm ³ /g]	0.54	0.57	0.60
Yield [%]	73.0	58.8	46.6
	C900H0.5	C900H1	C900H2
Specific surface area [m ² /g]	570	800	980
Total pore volume [cm ³ /g]	0.34	0.54	0.55
Yield [%]	82.2	73.0	58.0

た。

炭酸ガス賦活法、水蒸気賦活法、水酸化カリウム賦活法の3つの方法でビール粕炭を賦活した。炭酸ガス賦活法では、ビール粕炭 5.0 g を焼成用ボートに入れ、電気炉中で窒素雰囲気にて昇温速度 30°C/min で 900–1000°C まで昇温したのち、炭酸ガスを流量 100 cm³/min で通気させて 0.5–2.0 時間賦活を行った。室温、大気圧下でフロート式の流量計を用いて賦活ガス流量の測定を行った。

水蒸気賦活法では、焼成用ボートに入れたビール粕炭 5.0 g を、電気炉中で窒素ガスを流量 250 cm³/min で流しながら昇温速度 30°C/min で 900°C に昇温したのち、1 時間賦活を行った。水蒸気の供給は、三口フラスコに純水を 300 cm³ 加え、85°C に温度調節した窒素ガスを液中に送入して行った。水蒸気の供給量は、凝縮水流量を測定することにより、12 cm³/h に設定した。炭酸ガス賦活法および水蒸気賦活法での収率は、窒素雰囲気中で放冷後、試料の質量を測定して求めた。

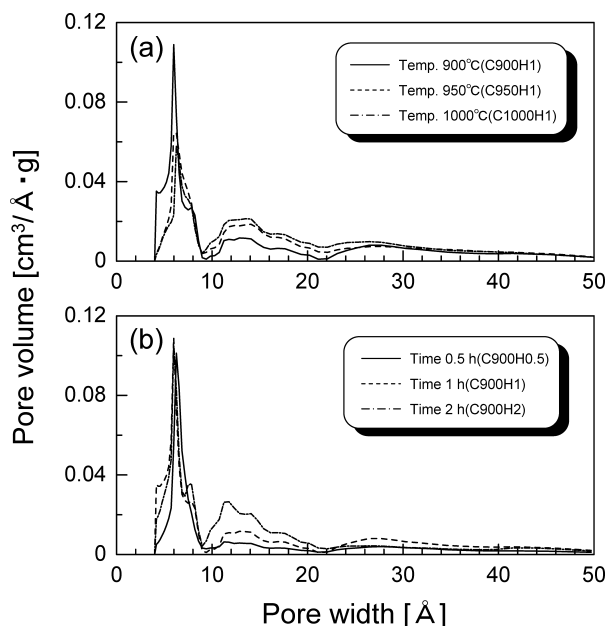
水酸化カリウム賦活法では、ビール粕炭および水酸化カリウムを質量比で 1:1 に混ぜた試料 5.0 g を焼成用ボートに入れ、電気炉中で窒素ガスを流量 250 cm³/min で流しながら昇温速度 10°C/min で 500°C まで昇温し、1 時間保持した。その後、昇温速度 5°C/min で 800°C に昇温したのち、1.5 時間賦活を行った。窒素雰囲気中で室温まで放冷した後、蒸留水を用いてろ液が中性になるまで洗浄した。乾燥後、試料の質量を測定し、収率を求めた。

3 種類の賦活法で調製したビール粕賦活炭の物性を評価するため、ビール粕賦活炭の表面状態を走査型電子顕微鏡 (JSM-5410, 日本電子 (株)) を用いて観察し、比表面積および細孔径分布を全自動ガス吸着量測定装置 (ASIMP-LP 2, Quantachrome Instruments) により測定した。

調製したビール粕賦活炭を 106 μm 以下に粉碎したものを吸着剤として使用した。静置式乾燥器内にて 90°C で 24 時間乾燥を行ったビール粕賦活炭を用いて種々の液相吸着を行った。蒸留水中にフェノールまたはメチレンブルーを加えて、200–2000 mg/dm³ または 200–4000 mg/dm³ の濃度になるように調製した。ビール粕賦活炭 0.2 g にこれらの水溶液を 20 cm³ 加え、6 時間振盪した。固液分離後、残留している吸着質の濃度を紫外・可視分光光度計 (Cary 50 SCAN, Varian Inc.) を用いて測定し、それらの吸着量を求めた。同様に、ビール粕賦活炭 0.02 g に、200–800 mg/dm³ の 1,2-ジクロロエタンまたは 1,2-ジクロロプロパンを 20 cm³ 加え、6 時間振盪した。固液分離後、残留している吸着質の濃度をキャピラリーガスクロマトグラフ (GC-17A, (株) 島津製作所) を用いて測定し、それらの吸着量を求めた。

2. 実験結果および考察

ビール粕炭を賦活したときの賦活剤、賦活温度、賦活時間などの条件を **Table 1** に示す。以後、略記号により賦活条件を示すが、

**Fig. 1** Effect of activation temperature (a) and activation time (b) on pore size distribution of beer lees charcoals activated by CO₂

たとえば C900H1 は賦活剤 CO₂、賦活温度 900°C、賦活時間 1 h であることを表している。5 種類の炭酸ガス賦活炭および 1 種類の水蒸気賦活炭、水酸化カリウム賦活炭の計 7 種を調製した。ビール工場から排出されるビール粕の利用を目的としているため、ビール工場で多量に用いられている炭酸ガスを使用する炭酸ガス賦活法をおもに適用した。

炭酸ガス賦活炭の物性に及ぼす賦活温度および賦活時間の影響を **Table 2** に示す。上段は賦活温度、下段は賦活時間による物性変化を示している。賦活温度の増加に伴い比表面積および全細孔容積は増加し、収率は低下した。賦活温度の増加に伴い、ビール粕炭表面の炭素-CO₂ 反応が促進されるためであると考えられる。下段においても同様の傾向がみられ、賦活時間の増加とともに比表面積および全細孔容積は増加し、収率は減少した。賦活温度を変化させた場合と比較して、賦活時間を変化させた場合の方が比表面積の増加に与える影響は大きい。炭酸ガス賦活炭では 900°C、2 h、炭酸ガス流量 100 cm³/min の賦活条件で賦活を行った C900H2 の比表面積が 980 m²/g となり、もっとも大きくなった。

炭酸ガス賦活炭の細孔径分布に及ぼす賦活温度および賦活時間の影響を **Figure 1** に示す。細孔径分布の解析には DFT モデル (密度関数理論) を用いた (Ono and Suzuki, 2003)。DFT モデルは、マイクロ孔からマクロ孔を有する物質に適用される細孔径分布の解析法の一つであり、77.4 K での窒素吸着のデータを用いて細孔径分布を得ることができる。上図は賦活温度、下図は賦活時間によ

Table 3 Physical property of beer lees charcoals activated by CO₂, H₂O and KOH

	C900H1	H900H1	K800H1.5	Activated carbon
Specific surface area [m ² /g]	800	1100	1600	1400
Total pore volume [cm ³ /g]	0.54	0.71	0.85	1.6
Yield [%]	73.0	42.7	70.2	—

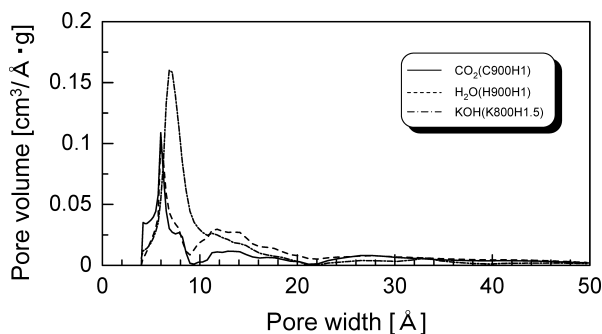


Fig. 2 Pore size distribution of beer lees charcoals activated by CO₂, H₂O and KOH

る細孔径分布の変化を示している。炭酸ガス賦活性炭では、6 Åの細孔がもっとも発達している。賦活温度の増加に伴い6 Åの細孔は減少し、10–20 Åの細孔が増加する。賦活温度を増加させると、ビール粕炭表面の炭素-CO₂反応が促進され、大幅な炭素の抜き取りが進行すると考えられる。下図では、賦活時間が増加したとき、6 Åの細孔量はほとんど変化せず、10–20 Åの細孔の顕著な増加がみられた。以上のことから、賦活時間を変化させた場合の方が細孔径分布の変化に与える影響が大きいことがわかる。

各種賦活法より調製したビール粕賦活性炭の物性を **Table 3** に示す。比較のため市販の活性炭の物性についても示した。比表面積および全細孔容積は、炭酸ガス賦活性炭<水蒸気賦活性炭<水酸化カリウム賦活性炭の順に増加した。水酸化カリウム賦活性炭であるK800H1.5の比表面積は1600 m²/gとなり、市販の活性炭の比表面積を上回ったが、全細孔容積は低い値を示した。このことから、K800H1.5は市販の活性炭と比較して小さな細孔を多く有すると考えられる。

各種賦活法より調製したビール粕賦活性炭の細孔径分布を **Figure 2** に示す。炭酸ガスおよび水蒸気賦活性炭であるC900H1およびH900H1では、6 Åの細孔がもっとも発達している。一方、水酸化カリウム賦活性炭であるK800H1.5では、8 Åの細孔がもっとも発達しており、この相違はガス賦活法と薬品賦活法の賦活機構の違いによるものである。

賦活ビール粕炭による液相吸着試験で吸着質として用いたフェノールおよびメチレンブルーの物性を **Table 4** に示す。フェノールは分子径5 Å、分子量94.1の酸性化合物である。メチレンブルーは長さ18 Å、幅9 Åの大きさであり、分子量320の化合物である (Kondo, 1973)。両物質とも親水性に富み、容易に水に溶解する性質を有している。賦活ビール粕炭によるフェノールおよびメチレンブルーの吸着量と吸着時間の関係を **Figure 3** に示す。フェノール吸着では、H900H1およびK800H1.5による吸着量は吸着時間1 hでほぼ平衡に達するのに対して、メチレンブルー吸着では、すべてのビール粕賦活性炭について吸着時間1 hでほぼ平衡に達した。

Table 4 Physical property of phenol and methylene blue

Reagent	Phenol	Methylene blue
Structural formula		
Molecular diameter	5 Å	9 Å × 18 Å
Molecular weight	94.1	320

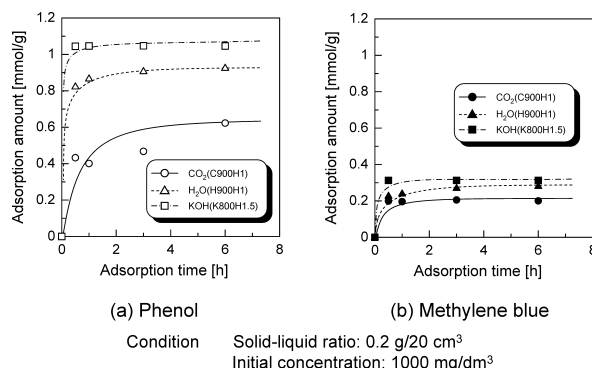


Fig. 3 Adsorption amount of phenol (a) and methylene blue (b) with beer lees charcoals activated by CO₂, H₂O and KOH

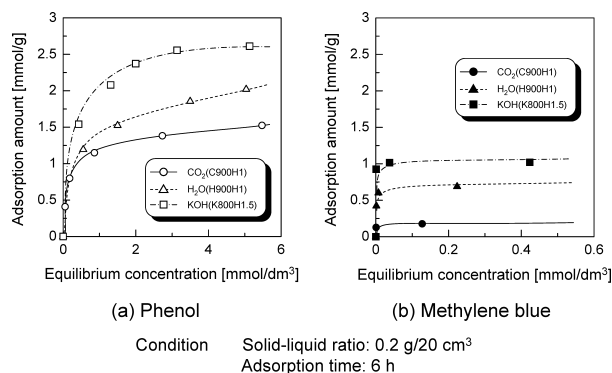


Fig. 4 Adsorption isotherm of phenol (a) and methylene blue (b) with beer lees charcoals activated by CO₂, H₂O and KOH

賦活ビール粕炭によるフェノールおよびメチレンブルーの吸着等温線を **Figure 4** に示す。フェノールの吸着では、すべてのビール粕賦活性炭について吸着量は平衡濃度1 mmol/dm³以下の濃度領域で急激に増加し、その後吸着量はしだいに増加する挙動を示した。C900H1とH900H1では、平衡濃度1 mmol/dm³以下の濃度領域でのフェノール吸着量に大きな差がなかった。低濃度領域での物質の吸着は、小さな細孔から吸着することが知られている。フェノールの分子径である5 Å付近の細孔量がC900H1とH900H1についてはほぼ同程度であることが、低濃度領域での吸着量の差が小さい理由として考えられる。K800H1.5は、C900H1およびH900H1と比較して1 mmol/dm³以下の濃度領域で吸着量は急激に増加し、吸着量の値は前者の1.35–1.8倍であった。これは、8 Åの細孔量が多いことに起因すると考えられる。フェノール吸着量は、炭酸ガス賦活性炭<水蒸気賦活性炭<水酸化カリウム賦活性炭の順に大きくなった。この順序は、各種賦活性炭の比表面積および全細孔容積の大きさの順と一致する。活性炭が分子ふるい能を有することから、フェノールは5 Å以上の細孔内に吸着していると考えられる。一方、メチレンブルーの吸着では、すべてのビール粕賦活性炭において吸着量は平衡濃度0.02 mg/dm³以下の濃度領域で急

Table 5 Physical property of 1,2-dichloroethane and 1,2-dichloropropane

Reagent	1,2-Dichloroethane	1,2-Dichloropropane
Structural formula	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
Molecular weight	99.0	113
Solubility in water [mg/dm ³ (at 25°C)]	8.58×10 ³	2.80×10 ³

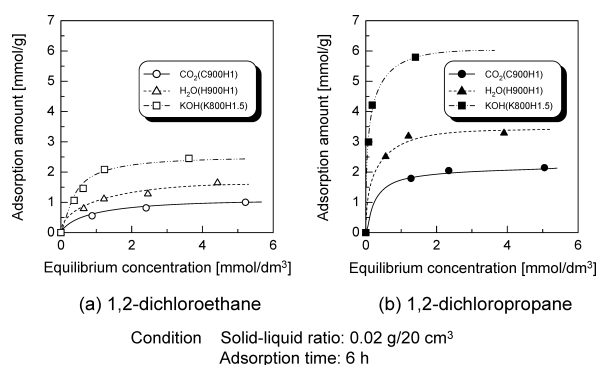


Fig. 5 Adsorption isotherm of 1,2-dichloroethane (a) and 1,2-dichloropropane (b) with beer lees charcoals activated by CO₂, H₂O and KOH

激に増加し、その後一定値に近づく挙動を示した。K800H1.5はC900H1およびH900H1と比較して、低濃度領域での吸着量が大幅に増加した。メチレンブルーの吸着には9Å以上の細孔が必要であり、9Å付近の細孔が他の二つと比較して多いことが理由として考えられる。フェノールの吸着の場合と同様に、メチレンブルー吸着量は、炭酸ガス賦活性炭<水蒸気賦活性炭<水酸化カリウム賦活性炭の順に大きくなり、各種賦活性炭の比表面積および全細孔容積の大きさの順と一致した。メチレンブルーは9Å以上の細孔内に吸着していると考えられる。Figure 2から、H900H1にはK800H1.5と比較して10Å以上の細孔が多く存在しているにもかかわらず、メチレンブルー吸着量はK800H1.5の方が上回っている。この理由として、比表面積の差が挙げられる。各種賦活性炭のフェノールおよびメチレンブルー吸着量を比較すると、分子径の小さいフェノールの方が吸着量は大きい。5Å以上の細孔の細孔容積の総和が9Å以上の細孔の細孔容積の総和よりも大きいためである。

ビール粕賦活性炭による塩素系有害有機物の液相吸着試験で用いた1,2-ジクロロエタンおよび1,2-ジクロロプロパンの物性をTable 5に示す。1,2-ジクロロエタンは分子量99.0、1,2-ジクロロプロパンは分子量113の化合物であり、両化合物は分子内にクロロ基を2つ有しており、人体および環境に有害である。

賦活性炭による1,2-ジクロロエタンおよび1,2-ジクロロプロパンの吸着等温線をFigure 5に示す。1,2-ジクロロエタンの吸着では、すべての賦活性炭について平衡濃度1mmol/dm³以下の濃度領域で吸着量は著しく増加し、その後、緩やかに増加する挙動を示した。1,2-ジクロロエタン吸着量は、炭酸ガス賦活性炭<水蒸気賦活性炭<水酸化カリウム賦活性炭の順に大きくなった。1,2-ジクロロエタンの分子径は賦活性炭の細孔径に対して小さく、ほぼすべての細孔内に吸着すると考えられる。吸着量は各種賦活性炭の比表面積および全細孔容積に大きく関係していると考えられる。1,2-ジクロロプロパンの吸着では、すべての賦活性炭に対して平衡濃度1mmol/dm³以

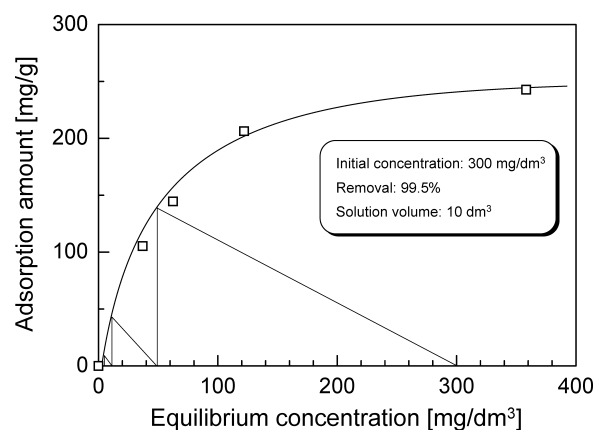


Fig. 6 Engineering aspect of removal of 1,2-dichloroethane with beer lees charcoal activated by KOH

下の濃度領域で吸着量は著しく増加し、その後、緩やかに増加する傾向を示す。1,2-ジクロロプロパン吸着量は、炭酸ガス賦活性炭<水蒸気賦活性炭<水酸化カリウム賦活性炭の順に大きくなった。各賦活性炭の1,2-ジクロロエタンおよび1,2-ジクロロプロパン吸着量を比較すると、両化合物の分子サイズは類似しているにもかかわらず、1,2-ジクロロプロパンの吸着量が1,2-ジクロロエタンの2倍以上となっている。この相違は、両化合物の水に対する溶解度の違いに基づくものと考えられる。液相吸着では、溶質-溶媒間の親和力に関係している溶解度が大きい場合、溶質はその溶媒中に安定に存在するために吸着しにくくなる (Kondo *et al.*, 2001)。1,2-ジクロロエタンおよび1,2-ジクロロプロパンの溶解度は20°Cでそれぞれ8.58×10³mg/dm³、2.80×10³mg/dm³であり、1,2-ジクロロプロパンと比較して1,2-ジクロロエタンの溶解度が3倍以上大きい (Stephen and Stephen, 1963)。1,2-ジクロロエタンの吸着量が低くなったのは、溶質-溶媒間の親和性が大きいためであると考えられる。

KOH 賦活性炭を用いて1,2-ジクロロエタンを吸着除去するときの除去特性について工学的検討を行った。1,2-ジクロロエタンの吸着等温線とMcCabe-Thiele解析の結果をFigure 6に示す。解析条件は、1,2-ジクロロエタンの初期濃度300mg/dm³、除去率99.5%、液量10dm³とし、3段回分操作による除去を想定している。目的の除去率を達成するのに必要な最少賦活性炭量を試行錯誤法により求めた。3段回分操作の場合、1段、2段および3段処理での1,2-ジクロロエタンの残留濃度は47.6、8.4および1.5mg/dm³となる。各段に必要なKOH賦活性炭量は、1段、2段および3段目で19.4g、10.8gおよび9.6gとなった。3段の操作を通じて必要な総KOH賦活性炭量は39.8gである。同様の回分操作を2段で行うとすると、同じ解析条件のとき1段および2段目で1,2-ジクロロエタンの残留濃度は21.2および1.5mg/dm³となり、このとき必要な賦活性炭量は1段および2段目で36.2gおよび27.4gとなる。2段の操作を通じて必要な総KOH賦活性炭量は63.6gである。操作回数を増やすと、工程数は増えるが、同じ残留濃度を得るのに要する賦活性炭量は少なくなる。

水質汚濁防止法では、1,2-ジクロロエタンの排出基準値は0.04mg/dm³と定められている。これを達成するために、除去率を99.99%として同条件で解析を行った。3段回分操作の場合、1段、2段および3段処理での1,2-ジクロロエタンの残留濃度は7.8、0.56および0.04mg/dm³となる。各段に必要なKOH賦活性炭量は、1段、2段および3段目で85.9g、26.4gおよび26.3gであり、3段

の操作を通じて必要な総 KOH 賦活性炭量は 138.6 g である。

結 言

ビール工場から排出されるビール粕を原料として作成したビール粕炭に炭酸ガス賦活法、水蒸気賦活法、水酸化カリウム賦活法を適用し、ビール粕賦活性炭の調製を行った。ビール粕賦活性炭の比表面積および全細孔容積は、炭酸ガス賦活性炭<水蒸気賦活性炭<水酸化カリウム賦活性炭の順に大きくなった。水酸化カリウム賦活を行ったビール粕炭の比表面積は 1600 m²/g ともっとも大きくなった。炭酸ガスおよび水蒸気賦活を行ったビール粕炭は 6 Å の細孔がもっとも発達しているのに対し、水酸化カリウム賦活を行ったビール粕炭は 8 Å 程度の細孔がもっとも発達しており、ガス賦活法と薬品賦活法の賦活機構の違いがみられた。

得られた 3 種類のビール粕賦活性炭を用いてフェノール、メチレンブルー、1,2-ジクロロエタンおよび 1,2-ジクロロプロパンの液相吸着特性について検討した。フェノールおよびメチレンブルーの吸着では、それぞれの吸着量は炭酸ガス賦活性炭<水蒸気賦活性炭<水酸化カリウム賦活性炭の順に大きくなり、各種賦活性炭の比表面積および全細孔容積の大きさの順と一致した。各種賦活性炭のフェノールおよびメチレンブルー吸着量を比較すると、分子径の小さいフェノールの方が吸着量は大きくなった。1,2-ジクロロエタンおよび 1,2-ジクロロプロパンの吸着でも同様に、吸着量は炭酸ガス賦活性炭<水蒸気賦活性炭<水酸化カリウム賦活性炭の順に大きくなった。各賦活性炭の 1,2-ジクロロエタンおよび 1,2-ジクロロプロパン吸着量を比較すると、両化合物の分子サイズは類似しているにもかかわらず、1,2-ジクロロプロパンの吸着量が 1,2-ジクロロエタンの 2 倍以上となった。溶解度の大きい 1,2-ジクロロエタンは溶媒中により安定に存在するため、吸着量が小さくなったと考えられる。

KOH 賦活性炭を用いて 1,2-ジクロロエタンを吸着除去する場合について工学的検討を行い、目的の除去率を得るのに要する KOH 賦活性炭の理論所要量を算出した。

〔謝 辞〕 この研究は、平成 17 年度科学研究費補助金・基盤研究 (A) (17206091) および関西大学産業連携研究「食品製造工程から生じる廃棄物の有価物質への転換再生技術プロジェクト」の助成金により行われた。ここに感謝の意を表します。

Literature Cited

- Hayashi, J., K. Muroyama, A. Furukawa and S. Takemoto; "Mechanism of Chemical Activation with K₂CO₃ in Preparation of Activated Carbon from Bean-Curd Refuse," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **25**, 45–50 (1999)
- Hayashi, J., A. Kudo, A. Furukawa and K. Muroyama; "Preparation of Activated Carbon with High Specific Surface Area from Beer Lees by Chemical Activation with KOH," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **26**, 293–297 (2000)
- Iguchi, K., R. Kakuda and S. Takasita; "Production of Activated Carbon Using Poly-Vinyl-Chloride," *Nihon Kagakukaishi*, **9**, 1627–1630 (1973)
- Kagawa, S., T. Nakamura, K. Noda and T. Ikawa; "Production of Activated Carbon by Steam Activation Using Walnut Husk," *Nihon Kagakukaishi*, **11**, 1380–1387 (1992)
- Kondo, R.; Porous Materials -Property and Usage- (Takoushitsuzairyō -Seishitsu to Riyō-), pp. 73–78, Gihoudou, Tokyo, Japan (1973)
- Kondo, S., T. Ishikawa and I. Abe; Adsorption Science, 2nd ed. (Kyuuchaku no Kagaku 2nd ed.), p. 96, Maruzen, Tokyo, Japan (2001)
- Lee, Y. and J. Park; "Adsorption Characteristics of SO₂ on Activated Carbon Prepared from Coconut Shell with Potassium Hydroxide Activation," *Environmental Science and Technology*, **36**, 1086–1092 (2002)
- Lin, Y. R. and H. Teng; "Mesoporous Carbon from Waste Tire Char and Their Application in Wastewater Discoloration," *Microporous and mesoporous materials*, **54**, 167–174 (2002)
- Lua, A. C. and T. Yang; "Effect of Activation Temperature on the Textual and Chemical Properties of Potassium Hydroxide Activated Carbon Prepared from Pistachio-Nut Shell," *Journal of Colloid and Interface Science*, **274**, 594–601 (2004)
- Oh, G. H. and C. R. Park; "Preparation and Characteristic of Rice-Straw-Based Porous Carbons with High Adsorption Capacity," *Fuel*, **81**, 327–336 (2002)
- Ono, Y. and I. Suzuki; Science and Applications of Adsorption (Kyuuchaku no Kagaku to Ouyō), p. 77, Koudansya, Tokyo, Japan (2003)
- Stephen, H. and T. Stephen; Solubilities of Inorganic and Organic Compounds, Volume 1, Part 1, pp. 56–381, Pergamon Press, Oxford, England (1963)
- The Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries of Japan, <http://www.maff.go.jp/work/saisei-sanko-1.pdf> (2003)

Liquid-Phase Adsorption of Organic Materials with Activated Carbon Derived from Beer Lees

Yuki HIRANO¹, Tomoya KOUSAKA¹, Shinsuke NAKAJIMA¹, Norihiro MURAYAMA¹,
Junji SHIBATA¹, Hiroyuki OKAMOTO² and Muneshige KINOSHITA²

¹ *Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kansai University, 3-3-35 Yamate-cho, Suita-shi, Osaka 564-8680, Japan*

² *Fundamental Research Laboratory, Asahi Breweries Ltd., 1-1-21 Midori, Moriya-shi, Ibaragi 302-0106, Japan*

Keywords: Beer Lees, Activation, Activated Carbon, Harmful Organic Material, Liquid-Phase Adsorption

Three activation methods, CO₂ activation, steam activation and KOH activation, were used to activate beer lees charcoal manufactured from beer lees discharged by a brewery. Liquid-phase adsorption properties of phenol, methylene blue, 1,2-dichloroethane and 1,2-dichloropropane by the resulting activated charcoal were examined.

The amounts of phenol and methylene blue adsorbed were found to increase in the order CO₂ activated charcoal < steam activated charcoal < KOH activated charcoal. This order coincides with the order of their pore volume of the charcoals. Phenol was adsorbed in a larger amount than methylene blue on all charcoals, probably because of its smaller molecular size. The same order of performance was found for the adsorption of 1,2-dichloroethane and 1,2-dichloropropane: CO₂ activated charcoal < steam activated charcoal < KOH activated charcoal. The amount of 1,2-dichloropropane adsorbed was twice that of 1,2-dichloroethane, even though they have similar molecular sizes. This is thought to be due to higher solubility of 1,2-dichloroethane in water, which would reflect its higher affinity for water molecules and make it more difficult to be captured by adsorbent.

~~~~~