

技術ノート

古紙活性炭の賦活条件が細孔構造に及ぼす影響

飯田孝彦* 瓦田研介*

Effects of activating conditions on the porous structure of activated carbon made from newsprintpaper waste

Takahiko IIDA and Kensuke KAWARADA

1. はじめに

活性炭の細孔は IUPAC(国際純正および応用化学連合)の基準により、マイクロ孔(細孔半径 1nm 以下)、メソ孔(同半径 1 ~ 25nm)及びマクロ孔(同半径 25nm 以上)に分類される。典型的な吸着用活性炭の細孔分布を見ると、ガス吸着用活性炭の場合はマイクロ孔付近に集中し、脱色用活性炭の場合はマイクロ孔からマクロ孔まで広く分布している¹⁾。今後は各種の被吸着物質分子の大きさに応じた細孔設計の必要性も高くなると考えられる。

一方、新聞古紙から調製した活性炭(以下古紙活性炭)²⁾の細孔分布や賦活条件による変化については十分明らかにされていない。古紙活性炭を吸着材として利用を図るためにはそれらを明らかにする必要がある。古紙活性炭の細孔分布の決定に関与している因子には、素材の細孔構造、賦活ガス濃度、賦活温度及び時間等が考えられる。そこで本研究では、その中で特に賦活温度及び賦活時間という2つの因子を変えて活性炭を調製し、細孔分布等に及ぼす影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

新聞古紙をクロスカットシュレッダーで裁断後、含水率を 20 ~ 23 % に調湿した。次に連続混練機(不二パウダル社製)を用いて、直径約 6mm、長さ約 10mm に押し出し成型処理を行いペレット状古紙を得た。ペレット状古紙の気乾状態でのかさ密度は約 1.0g/cm³であった。

2.2 炭化及び賦活処理

炭化及び賦活炉(有マツキ科学製)を用いて、炭化及び賦活処理した。古紙ペレット約 50g をロータリーキルン内に入れ、あらかじめ窒素で炉内を還元雰囲気にした後、窒素流量 150ml/min、昇温速度 10 /min で 800 まで昇温しその後 2 時間保持し炭化物を得た。炭化後、さらに 10 /min で昇温し、賦活温度(900 ,1000 ,1100)に達した時点で窒素を止めて、流量 500ml/min で二酸化

炭素を流し始め賦活処理を開始した。賦活時間は、900 は 60min、1000 及び 1100 は 30min、60min、90min とした。賦活処理終了時点で二酸化炭素を止め、流量 300ml/min にて窒素を流して冷却し古紙活性炭を得た。

2.3 細孔分布測定

各賦活条件で調製した古紙活性炭について、77K における窒素の吸脱着等温線を、自動ガス吸着量測定装置(日本ベル製 Belsorp 18 plus-T)を用いて測定した。得られた吸脱着等温線から細孔分布及び細孔容積を、細孔半径 1nm 以下を Molecular-Probe 法(MP 法)、細孔半径 1 ~ 100nm を Dollimore-Heal 法(DH 法)により求めた。また、比表面積を BET 多点法により求めた³⁾。

3. 結果と考察

3.1 吸着等温線の解析

測定した吸脱着等温線の例を図1及び2に示す。吸着等温線の分類法として BDDT 分類法⁴⁾があり、図1は

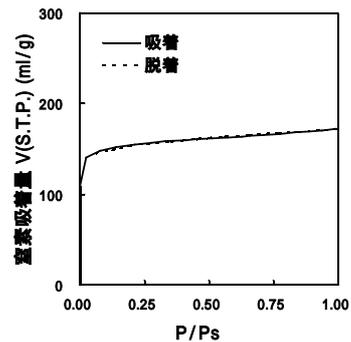


図1 吸脱着等温線(900 ,60min)

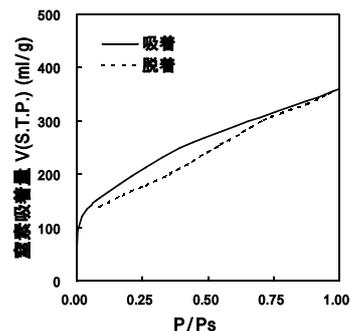


図2 吸脱着等温線(1100 ,90min)

*資源環境技術グループ

型, 図2は型に分類される。吸脱着等温線の形は古紙活性炭の細孔構造を反映しており, マイクロ孔やメソ孔の有無を推測できる。今回の測定における各賦活条件の吸脱着等温線の同法による分類結果を表1に示した。

表1 賦活条件とBDDT分類結果

賦活温度(°C)	賦活時間(min)	BDDT分類
900	60	型
1000	30	型
1000	60	型
1000	90	型
1100	30	型
1100	60	型
1100	90	型

型の吸着等温線の低圧部における急な立ち上がりはマイクロ孔への吸着によるものと考えられた。次に, 型の吸脱着等温線について見ると, 型と同様低圧部の急な立ち上がりはマイクロ孔への吸着を示すとともに, 相対圧の増加につれて吸着量が増加していくのはメソ孔が存在しているためと考えられる。

3.2 細孔分布

古紙活性炭の細孔分布を図3及び4に示す。図3は賦活温度 900 及び 1000 , 図4は賦活温度 1100 の細孔分布である。賦活温度 900 , 賦活時間 60min では, 細孔半径 0.3nm 付近にのみピークが見られた。賦活温度 1000 では 0.3 ~ 0.4nm 付近の細孔が発達するとともに, 広い範囲で細孔の発達が見られ 1 ~ 2nm 付近にも新たに

注: (a) MP法, (b) DH法

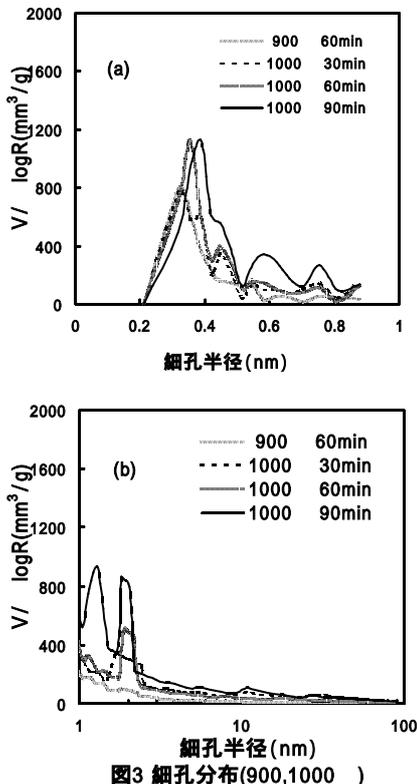


図3 細孔分布(900,1000)

注: (a) MP法, (b) DH法

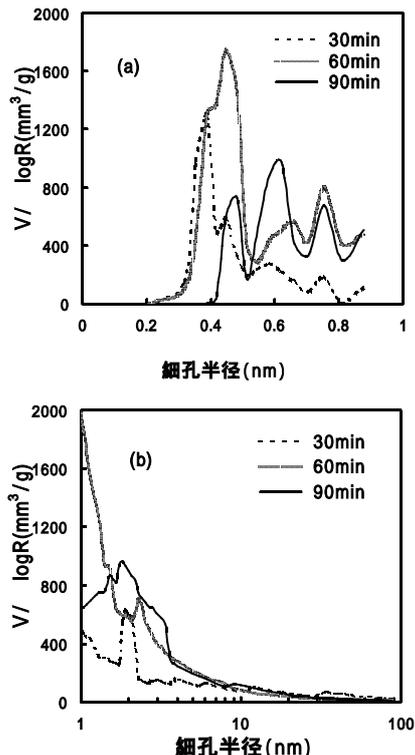


図4 細孔分布(賦活温度1100)

ピークが現れた。賦活温度 1100 では賦活時間 30 及び 60min で, 0.4nm 付近の細孔が更に発達するとともに 0.6 ~ 0.8nm 付近の細孔も発達した。しかし, 賦活時間 90min では 0.4nm 付近の細孔は減少し, 0.6nm 付近の細孔が発達するとともに細孔半径 1 ~ 5nm 付近での広い範囲の細孔発達が見られた。これらのことは賦活の進行にともないマイクロ孔の発達及び細孔壁の崩壊による細孔径の拡大化が起こっているためと推測される。

4. まとめ

古紙活性炭の調製における賦活温度及び賦活時間が細孔構造に及ぼす影響について検討した結果, それらの条件が古紙活性炭の細孔分布及び細孔容積等に関与する因子であることがわかった。賦活温度及び賦活時間を調整することで, 古紙活性炭の細孔構造をある程度制御することが可能であることが分かった。

参考文献

- 1) 真田雄三, 鈴木基之, 藤元 薫: 新版活性炭, 20-21, 講談社 (1992).
 - 2) 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).
 - 3) 近藤精一, 石川達三, 安部郁夫: 吸着の科学, 67-71, 丸善 (1999).
 - 4) 近藤精一, 石川達三, 安部郁夫: 吸着の科学, 32-33 (1999).
- (原稿受付 平成 13 年 8 月 1 日)