



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	フェノール樹脂廃棄物から製造した活性炭の吸着性能と加熱再生特性
Author(s)	橋本, 健治; 三浦, 孝一; 三吉, 裕 他
Citation	日本化学会誌, 1981(11), 1815-1824 https://doi.org/10.1246/nikkashi.1981.1815
Issue Date	1981
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/70866
Rights	©1981 The Chemical Society of Japan
Type	journal article
File Information	nikka1981.1815.pdf



— 論 文 —

(日本化学会誌, 1981, (11), p. 1815~1824)

© 1981 The Chemical Society of Japan

フェノール樹脂廃棄物から製造した活性炭の
吸着性能と加熱再生特性

(1981 年 2 月 16 日 受理)

橋本 健治*・三浦 孝一・三吉 裕・増田 隆夫・山西 敏彦

5 種類のフェノール樹脂廃棄物と 1 種類の純粋フェノール樹脂から水蒸気賦活法によって活性炭を製造し、賦活にともなう比表面積、吸着性能の変化を詳細に検討した。もっとも一般的なフェノール樹脂の廃棄物(試料 A)から原料基準で 0.25 以上の高収率で $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する活性炭が得られた。この活性炭のベンゼンならびにメタノール蒸気の吸着量は市販やし殻活性炭のそれらを上回った。さらに、ヨウ素吸着量も市販の活性炭(CAL)を上回った。以上の結果、試料 A から製造した活性炭は気相吸着用、あるいは液相での低分子物質吸着用に適すると考えられた。また、試料 B, C から三池炭を原料とした場合と同程度の比表面積を有する活性炭が得られた。

つぎに、試料 A から製造した活性炭について合成廃水の吸着と加熱再生からなるサイクルを 5 回くり返し、一連の操作にともなう比表面積、細孔径分布、吸着性能の変化などを検討し、その結果を CAL 炭に対する同様の実験結果と比較した。両活性炭の再生特性には大差がみられず、フェノール樹脂廃棄物から製造した活性炭がくり返し再生利用の可能性においても市販品に匹敵することが明らかになった。

1 緒 言

近年、資源の有効利用に関連してプラスチック廃棄物の循環利用、再利用の重要性がますます認識されるようになってきた。汎用プラスチックと呼ばれるポリスチレン、ポリ塩化ビニル(以下 PVC と略記する)などの熱可塑性プラスチックについては多くの再利用技術が検討されている。しかし、フェノール樹脂を代表とする熱硬化性樹脂の再利用に関する検討はきわめて少なく、成型工場で生じる廃棄物は焼却、あるいは埋め立て処理されているのが現状である。

フェノール樹脂中には 40~50 wt% のフィラーが含まれている¹⁾。フィラーとして一般に用いられるのは木粉であるので、フェノール樹脂を加熱処理すると、50% 以上の収率で難黒鉛化性炭素を主成分とする非常に硬いチャーが得られる。このチャーを原料とすれば、高性能の活性炭を製造できる可能性があると思われる。

活性炭は種々の原料から製造されており、その利用法も多岐にわたっている。それらの概要はいくつかの成書^{2)~5)}に紹介されて

いる。プラスチックから活性炭を製造する試みもすでにいくつかなされている。井口⁶⁾は、PVC を原料として $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積をもった活性炭が製造できると報告している。さらに、石橋⁷⁾、北川⁸⁾、加納⁹⁾、山口¹⁰⁾、荒川¹¹⁾も PVC から活性炭を製造している。樋口¹²⁾はポリ(塩化ビニリデン)(PVDC)から活性炭を製造している。笠岡¹³⁾はポリスチレン、PVDC と PVC、PVDC とポリアクリロニトリル(PAN)の混合物から $400 \sim 2000 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積をもつ活性炭を製造している。このように熱可塑性樹脂から活性炭を製造した例もいくつか存在するが、一般に熱可塑性樹脂の炭化収率は低く、活性炭の原料として期待するには無理があると思われる。

フェノール樹脂から活性炭を製造する試みは、すでに北川^{14)~16)}、

- 京都大学工学部化学工学科, 606 京都市左京区吉田本町
- 1) 上中三男二編著, “フェノール樹脂”, 工業調査会(1971) p. 55.
 - 2) J. W. Hassler 著(織田 孝, 江口良友訳), “活性炭”, 共立出版(1966) p. 155.
 - 3) M. Smisek, S. Cerny, “Active Carbon”, Elsevier Publishing Co. (1970) p. 10.
 - 4) 炭素材料学会編, “活性炭”, 講談社(1975) p. 79.
 - 5) 柳井 弘著, “活性炭読本”, 日刊工業新聞社(1976) p. 97.

- 6) 井口 潔, 角田亮一, 竹下三吉, 日化, 1973, 1627.
- 7) 石橋一二, 野田良男, 三井茂夫, 高倉一郎, 日本化学会第 26 年会予稿集, p. 902(1972).
- 8) 北川 浩, 日化, 1974, 1336.
- 9) 加納源太郎, 堀田紀好, 押谷政彦, 水上邦夫, 日化, 1974, 2052.
- 10) 山口達朗, 此川 賢, 遠藤巨城, 飯ヶ谷洋治, 深尾謹之介, 日化, 1975, 2001.
- 11) 荒川 登, 日化, 1975, 1217.
- 12) 樋口 泉, 宇津木 弘, 石川隆郎, 日化, 75, 634(1954).
- 13) 笠岡成光, 阪田祐作, 三村篤幸, 山戸秀夫, 日化, 1976, 1631.
- 14) 北川 浩, 結城伸治, 真田雄三, 工化, 73, 2100(1970).
- 15) 北川 浩, 日化, 1972, 1144.
- 16) 北川 浩, 日化, 1974, 370.
- 17) 小松原 勤, 堀内 光, 高橋秋水, 許斐勝利, 川崎祐三, 東 敬一, 熱硬化性樹脂講演要旨集, p. 33(1975).

Table 1 Waste phenol resins used for the experiment

Sample	Composition (wt. fraction)					Yield of char Y_0 (%)	Ash content in the char ω_0 (%)
	Resin	Sawdust	Glass fiber	Asbestos	Others		
A	0.5	0.3	—	—	0.2	0.536	0.091
B	0.65	0.20	—	—	0.15	0.527	0.230
C		0.7	—	—	0.3	0.539	0.127
D	0.43	—	0.45	—	0.12	0.800	0.683
E	0.47	0.10	—	0.37	0.06	0.602	0.576
F	1.00	—	—	—	—	0.606	0.0

小松原¹⁷⁾によってなされている。しかし、フェノール樹脂廃棄物について、原料組成の影響、製造した活性炭の再生利用の可能性などを検討した例はみられない。フェノール樹脂の生産量は汎用プラスチックに比較してはるかに少ないが、廃棄物の大部分が成型工場で発生するため廃棄物の収集が容易であることを考えると、フェノール樹脂廃棄物を原料とした活性炭製造の可能性を検討することはきわめて有意義と考えられる。

本報告では、5種類のフェノール樹脂廃棄物と純粋のフェノール樹脂を粉碎、炭化したのち、水蒸気で賦活して活性炭を製造した。そして、賦活の進行にともなうチャーの比表面積、細孔容積、ならびに吸着性能などの変化を系統的に検討した。ついで、製造した活性炭について合成廃水の吸着と加熱再生を5回くり返し、比表面積、吸着性能などの変化を追跡した。以上の結果を総合して、フェノール樹脂廃棄物の活性炭の原料としての可能性を検討した。

2 フェノール樹脂廃棄物を原料とした活性炭の製造

2.1 実験

2.1.1 使用した試料：表1に使用したフェノール樹脂の概略の組成を示した。A～Eの試料はいずれも成型のさいに生じる“ゲート”と“ばり”であって、現在は再利用されずに廃棄されている。試料Aがもっとも一般的に用いられている樹脂で、おもな用途は厨房用品、雑貨用品である。試料FはA、B、D、Eの原料である純粋の樹脂で、比較のために用いた。試料はすべて粉碎、ふるいわけし、14～16メッシュの粒径のものを実験に用いた。

2.1.2 炭化ならびに賦活方法：約30gの試料を石英製の小型流動層（反応管は二重管で、試料を充てんする内管の内径は39mmである。装置の詳細については参考文献¹⁸⁾に示した）に充てんし、窒素を1l/minの流量で流しつつ8～9°C/minの速度で850°Cまで昇温する。850°Cで10分間保持し炭化を終了する。つぎに、窒素を水蒸気に切り換えて賦活を開始する。所定時間反応させたのち水蒸気を窒素に切り換え、十分冷却した試料を取り出し秤量する。この一連の操作をくり返し、各試料について賦活率（重量減少率）の異なる活性炭を3～8種類製造した。賦活率は炭化終了時の重量（灰分を含んだ重量）を基準として定義し、 X_c で表わす。炭化終了時の各試料の収率 Y_0 は表1に示されているので、 X_c から廃棄物基準の収率 Y への換算は次式で行なえる。

$$Y = Y_0(1 - X_c) \quad (1)$$

2.1.3 賦活反応速度の測定法：流動層反応器中では粒子とガスの接触効率が悪いので、真の賦活反応速度を測定できない。そ

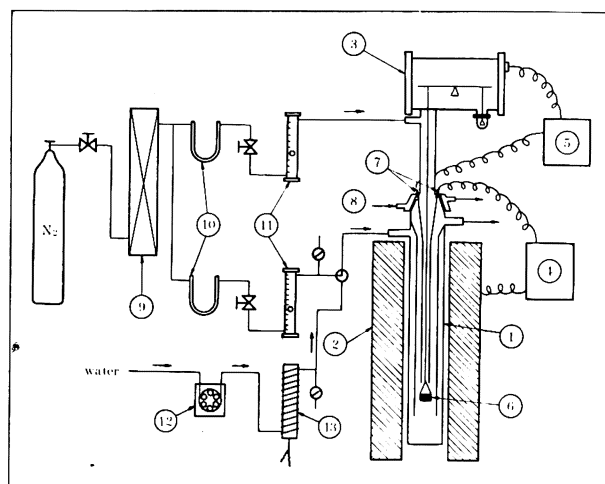


Fig.1 Schematic diagram of a thermobalance reactor

1: Reactor tube, 2: Furnace, 3: Thermobalance, 4: Temp. programmer, 5: Recorder, 6: Platinum basket, 7: Thermocouple, 8: Cooling water, 9: Deoxygen unit, 10: Silica gel, 11: Flow meter, 12: Micro-tube pump, 13: Evaporator

こで、図1に示す熱テンビン型反応装置を用いて賦活反応速度を測定した。炭化が終了した試料約80mgを白金金鋼製のバスケットにのせ、850°Cにおいて500ml/minの水蒸気を流しながら反応させ重量変化を記録した。この条件下では粒子内外の物質移動抵抗を無視できることをあらかじめ確認した。実験結果は灰分を除いた炭素のみの重量を基準とした反応率 X_r を用いて整理した。 X_r を用いることによって、炭素のみの反応速度を検討できる。なお、 X_r と X_c の間にはつぎの式が成立する¹⁸⁾。

$$X_r = 1 - \frac{(1 - \omega)(1 - X_c)}{1 - \omega_0} \quad (2)$$

ここで、 ω と ω_0 はそれぞれ活性炭とチャーの灰分含有率を表わす。

2.1.4 活性炭の特性値と吸着特性の測定法

(1) 見かけ密度、真密度、細孔容積：見かけ密度 γ_B は水銀置換法、真密度 γ_t は、ピクノメーターを用いて30°Cで水を置換液として測定した。細孔容積 V は、粒子密度と真密度から次式で算出した。

$$V = \frac{1}{\gamma_B} - \frac{1}{\gamma_t} \quad (3)$$

18) K. Hashimoto, K. Miura, F. Yoshikawa, I. Imai, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 18, 72(1979).

(2) 比表面積：賦活率の小さな活性炭への N_2 の吸着速度は低温で非常に遅く¹⁹⁾、一般に信頼できる吸着等温線を得るのは容易でない。そこで、195 K において CO_2 の吸着等温線を相対圧 $p/p_s < 0.3$ の範囲で測定し、得られた等温線が BET 式にしたがうものとして、比表面積 S_{BET} を算出した。通常、 $p/p_s < 0.3$ の範囲で 3～4 点の平衡点を測定したが、平衡に達するのには 20 時間以上が必要であった。賦活率の大きな活性炭については 77.5 K において N_2 の吸着等温線も測定し、比表面積を算出した。

(3) 細孔径分布：水銀ポロシメーターによって細孔半径 100 Å 以上の細孔径分布を測定した。細孔半径 100 Å 以下の細孔径分布は、 N_2 の吸着等温線を測定した活性炭のみについて、Dollimore 法²⁰⁾で等温線を解析して計算した。

(4) 灰分含有率：マイクロ熱テンビン中に試料を吊し、空気を流しながら 800°C 程度まで昇温して試料を完全に燃焼し、残留灰分の重量から灰分含有率 ω を算出した。

(5) 吸着性能の測定：気相吸着用活性炭としての可能性を検討するために、ベンゼンならびにメタノール蒸気の吸着等温線を 30°C において測定した。用いた装置は石英スプリング式のテンビンを備えた吸着装置である。

また、液相吸着用活性炭として使用可能か否かを検討するために、フェノール水溶液の吸着等温線とヨウ素吸着量を測定した。前者は常法にしたがって、また後者は JIS K 1474 にしたがって測定した。

2.2 実験結果および考察

2.2.1 賦活反応速度：図 2 に、熱テンビン型反応器中で測定した未反応率 $(1-X_f)$ の経時変化を示した。未反応率の減少のようすは試料によって大きく異なる。試料中には樹脂以外にフィラー、滑剤、ステアリン酸塩などが含まれているが、その種類、量が各試料によって異なるため反応速度に差が生じたと考えられる。

多くの場合、反応率と時間の間には近似的につぎの関係が成立することが知られている。

$$\frac{dX_f}{dt} = k(1-X_f) \quad (4)$$

ここで、 k は見かけの反応速度定数で、 k が一定であると

$$\ln\left(\frac{1}{1-X_f}\right) = kt \quad (5)$$

が成立する。(4)式が厳密に成立するのは、全域反応モデルが適用できる場合である²¹⁾。図 2 において(4)式の関係が成立するのは試料 C と D だけで、他の試料では見かけの反応速度定数 k は一定とはみなせない。この原因は、試料中に含まれる金属塩の種類によっては触媒作用が存在するので、全域反応として取り扱うのは無理があるためと考えられる。

図 3 には、流動層反応器で得られた賦活率 X_c と賦活時間の関係を示した。 X_c は灰分を含んだ重量基準の重量減少率であるため、また流動層反応器中では粒子とガスの接触効率が悪く見かけ

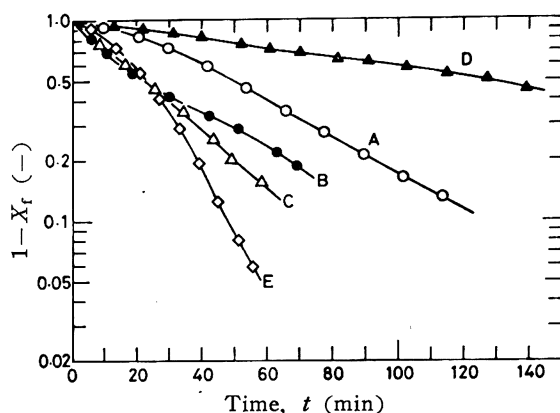


Fig. 2 Relation between $(1-X_f)$ and t for various samples

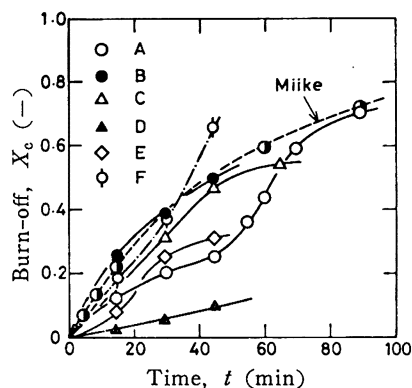


Fig. 3 Change in burn-off, X_c , with activation time

の反応速度は熱テンビン反応器で測定した速度よりも小さくなるために、各試料に対する図 2 の X_f の大小と図 3 の X_c の大小は必ずしも対応していない。図中には、比較のために三池炭から製造したチャーを賦活した結果も示した。

2.2.2 見かけ密度と細孔容積：図 4 に、試料 A と C について相対見かけ密度 r_B/r_{B0} と賦活率 X_c の関係を示した。著者ら¹⁸⁾は、多くの試料について r_B と X_c の間には次式で示される直線関係が成立することを報告した。

$$r_B/r_{B0} = 1 - \beta X_c \quad (6)$$

ここで、 r_{B0} はチャーの見かけ密度である。 β は賦活にともなう試料の粒径減少の程度を表す定数 ($0 < \beta \leq 1$) である。粒径が減少しない場合は $\beta = 1$ で、粒径減少の程度が大きくなるにつれて β の値は小さくなる。本研究の場合にも(6)式の関係が成立しており、 β の値は試料 A について 0.63, C について 0.77 であった。

β の値が得られると、灰分含有率、細孔容積、粒子径などの賦活にともなう変化を予測できる。たとえば、細孔容積 V (cm^3/g -チャー) と X_c の関係は次式で与えられる。

$$V = V_0 \left(\frac{1-X_c}{1-\beta X_c} \right) + \frac{\beta X_c (1-X_c)}{\rho_c (1-\beta X_c)} \quad (7)$$

ここで、 V_0 はチャーの細孔容積、 ρ_c はカーボンの密度である。 ρ_c は実測した r_c と ω から決定でき¹⁸⁾、試料 A については $1.82 g/cm^3$, C については $1.88 g/cm^3$ であった。図 5 に、試料 A と

19) H. Marsh, W.F.K. Wynne-Jones, *Carbon*, 1, 269 (1964).

20) D. Dollimore, G.R. Heal, *J. Appl. Chem.*, 14, 109 (1964).

21) 橋本健治著, “反応工学”, 培風館 (1979) p. 231.

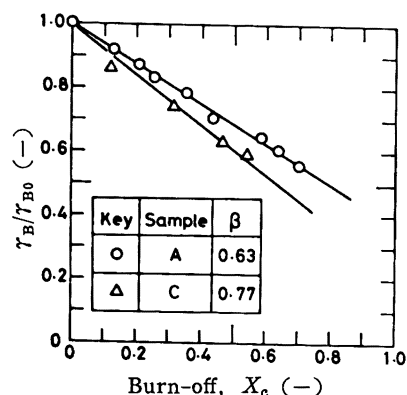


Fig. 4 Relation between γ_B/γ_{B0} and X_c for samples A and C

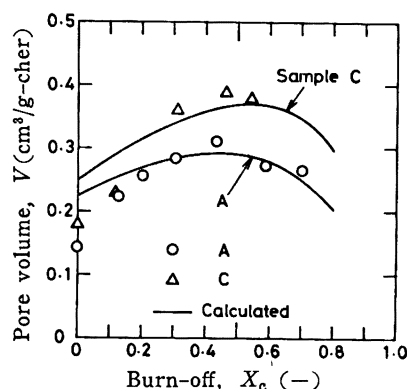


Fig. 5 Pore volume V vs. X_c for samples A and C

Cについて実測値と(7)式による計算値を比較した結果を示した。試料Aについては X_c の大きい範囲($X_c > 0.3$)では両者は良好な一致を示す。試料Cについてもまずまずの一致がみられる。両試料について、 $X_c < 0.3$ で計算値と実測値が一致しないのは、 X_c が小さい活性炭中には真密度 γ_t の測定に置換液として用いた水の分子が侵入できない微細孔や閉塞孔(closed pore)が存在するためである。これらの細孔がチャー中に占める容積は、 $X_c=0$ における V の計算値と実測値の差で与えられ¹⁸⁾、試料Aについては $0.083 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、Cについては $0.071 \text{ cm}^3/\text{g}$ であった。

2.2.3 比表面積と細孔径分布：図6に比表面積 S_{BET} と賦活

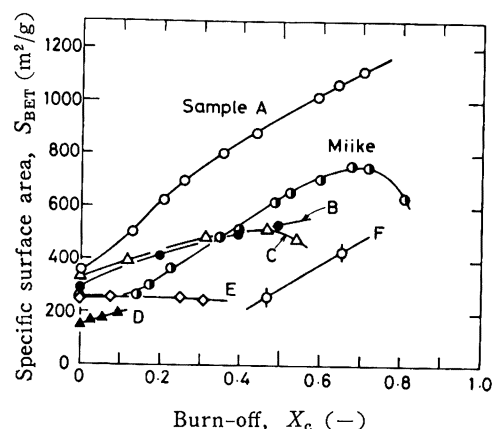


Fig. 6 Change in specific surface area, S_{BET} , with an increase of burn-off, X_c

率 X_c の関係を示した。さきに述べたように、賦活率の大きな活性炭については二酸化炭素吸着法と窒素ガス吸着法によって S_{BET} を測定した。表2に、例として試料AとCの比表面積を両吸着法で測定した結果を示した。 X_c の小さい試料では窒素吸着法で測定した S_{BET} の方が少し大きいようであるが、両者には大差はないと思われる。両吸着法で S_{BET} を測定した試料については、窒素吸着法から得られた S_{BET} を図6に示した。また図中には、比較のために三池炭を賦活した結果も示されている。試料Aを賦活すると三池炭を賦活した場合よりも大きな比表面積を有する活性炭が得られ、 S_{BET} の値は $X_c=0.5$ で $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $X_c=0.7$ で $1100 \text{ m}^2/\text{g}$ にも達する。表1と(1)式から廃棄物基準の収率は $X_c=0.5$ の場合 $Y=0.268$ であり、非常に高収率で大きな表面積を有する活性炭が得られた。試料B、Cの表面積も三池炭のそれにはほぼ匹敵する。試料D、Eから製造した活性炭の S_{BET} が小さいのは、これらの試料には非常に多くの不活性物質(ガラス繊維、アスベスト)が含まれているためである。しかし、純粋な樹脂である試料Fから製造した活性炭の表面積は、 $X_c=0.5$ においても高々 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ にしか達しなかった。試料A、B、D、EならびにF中に含まれている樹脂は同じであるので、このような差が生じた原因は試料中に含まれるフィラー、滑剤、金属の種類と量の相違によるものと考えられる。

北川¹⁴⁾は純粋なフェノール樹脂から $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上もの比表面積を有する活性炭を製造しているが、本研究とは樹脂の製造法

Table 2 Comparison of specific surface areas measured by the CO_2 adsorption (195 K) and the N_2 adsorption (77.5 K)

Sample A			Sample C		
X_c (-)	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$		X_c (-)	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	
	CO_2 adsorption	N_2 adsorption		CO_2 adsorption	N_2 adsorption
0	355	—	0	327	—
0.127	496	—	0.120	384	416
0.204	588	621	0.311	478	556
0.254	638	691	0.465	—	507
0.351	799	—	0.541	473	—
0.436	875	—			
0.589	987	1010			
0.640	1058	—			
0.704	1269	1113			

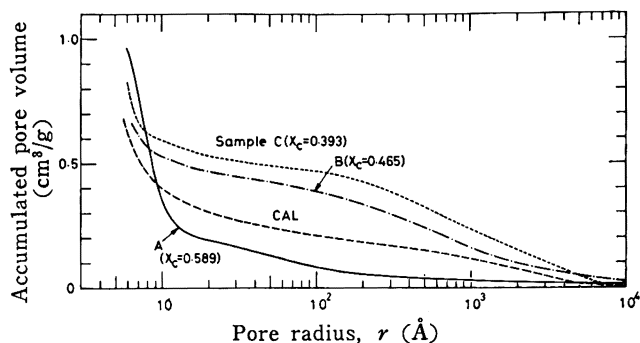


Fig. 7 Pore size distribution curves of activated carbons produced from different chars

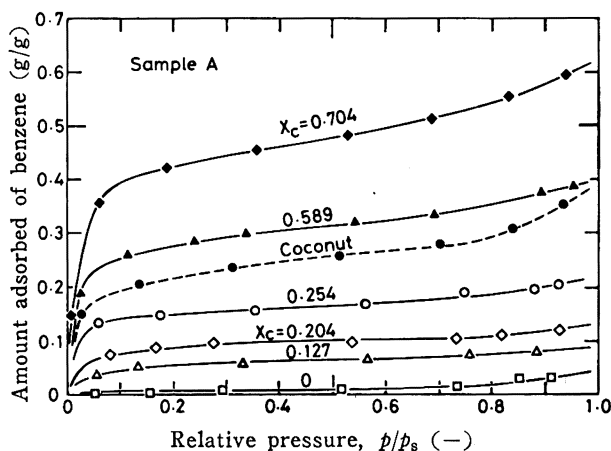


Fig. 8 Change in adsorption isotherms with an increase of burn-off (Benzene-sample A)

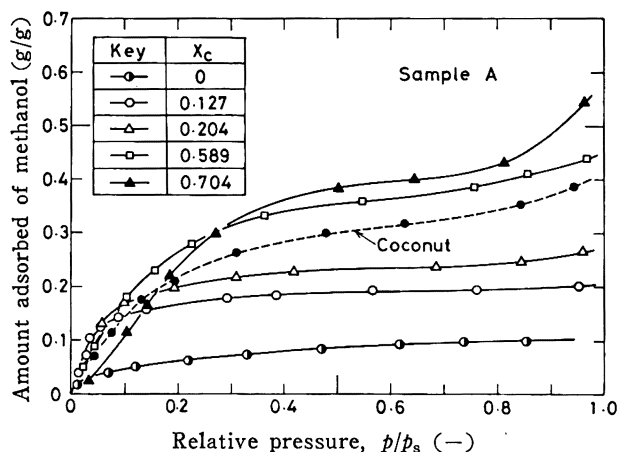


Fig. 9 Change in adsorption isotherms with an increase of burn-off (Methanol-sample A)

などが異なり直接比較することはできない。

図 7 に、実用的に使用可能と予想される試料 A, B, C から製造した活性炭と、市販の活性炭 (CAL, Filtrasorb 400) の累積細孔径分布を比較した結果を示した。試料 A から製造した活性炭には半径 6~10 Å 付近の細孔が非常に多く存在するので、気相吸着用、あるいは液相での低分子物質の吸着に適すると予想される。一方、試料 B, C から製造した活性炭には半径 100~1000 Å

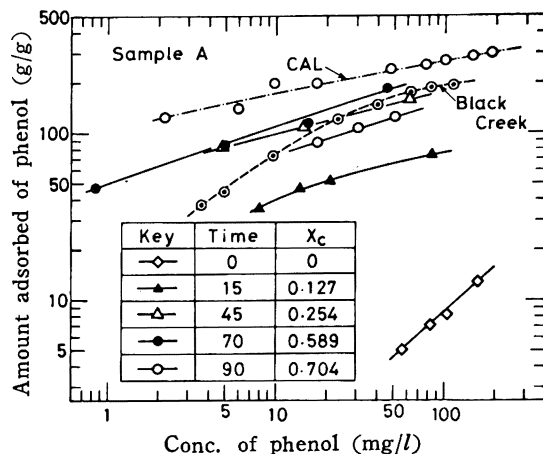


Fig. 10 Change in adsorption isotherms with an increase of burn-off (aqueous phenol solution-sample A)

付近の細孔が多く存在する。このように、試料に含まれるフィラー、滑剤、金属塩などの相違により細孔構造の発達の状況も大きく異なってくる。

2.2.4 ベンゼンならびにメタノール蒸気の吸着等温線：高収率で大きな比表面積が得られた試料 A について、30°C におけるベンゼンならびにメタノールの吸着等温線を測定した結果を図 8 と図 9 に示した。両図には市販のやし殻活性炭（造球炭、粒径 6~8 メッシュ、 $S_{BET}=844\text{m}^2/\text{g}$ ）について測定した吸着等温線も比較のため示した。

図 8 から、ベンゼンの吸着量は、賦活率の増加にともなって増加し、 $X_c=0.589$ に達すると市販やし殻炭の性能を上回るのがわかる。 $X_c=0.589$ の活性炭の廃棄物基準の収率は、 $Y=0.22$ である。

一方、図 9 に示したメタノールの吸着等温線は、賦活率が大きくなると相対圧が小さい部分で吸着量が減少し、 X_c の小さい活性炭の等温線と交差するようになる。 $X_c=0.589$ の活性炭は相対圧の全領域に渡って市販やし殻炭より大きな吸着量を有する。相対圧 $p/p_s < 0.1$ の範囲にかぎると、 $X_c=0.127$ （賦活時間 15 分）ですでに市販やし殻炭を上回る性能を有する。これは、図 7 に示したように、試料 A から製造した活性炭には半径 10 Å 以下のミクロ孔が非常に多く存在したためと考えられる。

図 8 と 9 から、試料 A より製造した活性炭は有機蒸気の吸着に非常に適していることがわかる。また図 9 から、低濃度の低分子物質を吸着する場合には、賦活率の小さな活性炭で市販活性炭以上の効率を上げることができるのがわかる。したがって、非常に大きな収率 ($X_c=0.127$ とすれば $Y=0.47$) で廃棄物を利用できることになる。

2.2.5 フェノール水溶液の吸着等温線とヨウ素吸着量：図 10 に、試料 A から製造した活性炭についてフェノール水溶液の吸着等温線を測定した結果を示した。フェノール吸着量は賦活率の増加にともない増加し、 $X_c=0.5\sim 0.6$ 程度で最大値をとり、さらに賦活率が大きくなると減少する。CAL 炭と比較すると吸着量はやや少ないが、Black Creek 炭から製造した活性炭 ($S_{BET}=1250\text{m}^2/\text{g}$) と比較すると、賦活率によっては ($X_c=0.589$) Black Creek 炭より大きな吸着量を示す。

図 11 には、試料 A と B から製造した活性炭についてヨウ素吸

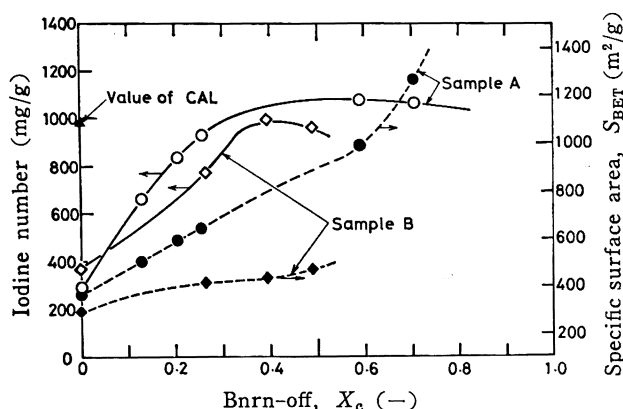


Fig. 11 Changes in iodine number and specific surface area with an increase of burn-off for samples A and B

着量を測定した結果を示した。試料Aを賦活すると、 X_c が0.3以上では市販のCAL炭に匹敵、あるいはそれ以上の吸着性能を示す。また、試料Bから製造した活性炭でも $X_c > 0.4$ ではほぼCAL炭に匹敵する吸着性能を示す。図には比表面積 S_{BET} と賦活率 X_c の関係も示されている。賦活率 $X_c < 0.4$ の範囲では、ヨウ素吸着量はほぼ S_{BET} に比例して増加するが、 $X_c > 0.4$ では S_{BET} が増加するにもかかわらずヨウ素吸着量は増加しない。これは、ヨウ素吸着量が半径 $5\text{\AA}$ 以下のミクロ孔の表面積に対応しているため²²⁾、賦活率が大きくなるとその範囲のミクロ孔の容積があまり増加しないためヨウ素吸着量も増加しないと考えられる。

以上の結果から、もっとも一般的に用いられているフェノール樹脂の廃棄物である試料Aより吸着力の面でも十分市販品に匹敵する活性炭が製造できることが明らかになった。この活性炭には半径 $6\sim 10\text{\AA}$ の細孔が非常に多く存在するので、気相吸着用、あるいは液相での低分子物質吸着用の活性炭に適していると考えられる。また、試料Bからもヨウ素吸着量の大きさではほぼ市販品に匹敵する活性炭を製造することができた。

3 活性炭のくり返し再生にともなう細孔構造と吸着性能の変化

活性炭を工業的に使用する場合、新炭の吸着性能が高いと同時にくり返し再生使用が可能であることが要求される。前章において、試料Aから製造した活性炭は市販活性炭以上の吸着性能を有することがわかった。そこでつぎに、この活性炭を水処理に適用した場合にくり返し再生使用が可能かどうかを検討した。

3.1 実験

3.1.1 使用した活性炭：実験には試料Aから製造した活性炭を使用した。また、比較のために市販のCAL炭を用いた。両活性炭の特性値を表3に示した。以後、試料Aから製造した活性炭をA、CAL炭をCALと略記する。Aの賦活率は $X_c = 0.443$ であるが、前章とは粒径の異なる試料を賦活したので、Aの S_{BET} の値は前章の場合とは若干異なる。

3.1.2 実験装置：廃水の吸着実験には二重管のガラス製カラムを用いた。内管の内径は約 20mm で、約 25cm の高さに活性炭を充てんできる。カラムの管状部には $30 \pm 0.2^\circ\text{C}$ の恒温水を流

Table 3 Physical properties of the activated carbons

Sample	Particle diameter $d_{p0}(\text{mm})$	Particle density $\rho_{p0}(\text{g/cm}^3)$	Packed density $\rho_{b0}(\text{g/cm}^3)$	Pore surface area $S_{BET}(\text{m}^2/\text{g})$
A (Waste phenol resin)	0.68	0.83	0.46	995
B (CAL)	0.94	0.82	0.47	1090

し、一定の温度で吸着を行なった。

再生に用いた装置は賦活実験に用いた流動層反応器である。

3.1.3 実験方法：つぎの(1)～(5)に示す吸着と再生ステップからなるサイクルをAについては5回、CALについては10回くり返した。

(1) 約 30g の新活性炭(あるいは再生炭)を乾燥、精秤し、吸着カラムに充てんする。充てん高さを測定して充てん密度 ρ_b を求める。

(2) フェノール、*p*-ニトロフェノール、安息香酸、DBS(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)をそれぞれ約 200mg/l の濃度で含んだ合成廃水を 10ml/min の速度で吸着カラムに通液し、出口のTOC濃度をTOC計(島津TOC 10A型)で測定して破過曲線を得る。

(3) 吸着塔出口濃度が入口濃度に等しくなったら、活性炭をカラムから取り出し 120°C にたもたれた乾燥器中で一昼夜乾燥して吸着量を測定する。一部の試料(約 0.5g)を取り出し、窒素の吸着等温線を測定して比表面積と細孔径分布を計算する。

(4) 残りの使用済活性炭を流動層反応器に仕込み、水蒸気を流しながら 10°C/min の速度で 850°C まで昇温し、適当な時間だけ 850°C に保持して再生を行なう。

(5) 再生終了後の試料重量から新炭基準の収率 y_w を算出する。一部の試料を取り出して比表面積、細孔径分布、見かけ密度を測定する。また、残りの試料をふるいわけして平均粒径を測定する。ふるいわけ終了後、試料を混合して(1)のステップにもどす。

3.2 実験結果および考察

3.2.1 再生条件の決定：再生の程度を判定する基準として種々の指標が考えられるが、吸着能力の大小と比表面積の大小には一般に相関性があるので、再生炭の比表面積が最大となる条件下で再生を行なうことが望ましいと考えられる。

再生炭の比表面積が最大となる条件を見いだすために、吸着を1回行なったCAL炭について、 850°C における保持時間を変化させて再生を行なった。図12に、新炭 1g を基準にとった再生炭の比表面積 S'_{BET} を新炭基準の収率 y_w に対して点綴した。この図から、CAL炭の1回目の再生において S'_{BET} を最大にするには、収率 y_w がほぼ1.0になるように操作すればよいことがわかる。CAL炭の2回目以降の再生あるいは活性炭Aの再生について、図12のような関係を毎回作成するのは非常に面倒であるので、活性炭の種類、再生回数に関係なく、 S'_{BET} は収率 $y_w = 1.0$ となる条件下で最大になるものと仮定した。

収率 y_w を1.0とするのに必要な 850°C での保持時間の決定法を活性炭Aを例にとって説明する。図13は、新炭、3回吸着炭ならびに5回吸着炭と水蒸気との反応速度を 850°C において測定した結果を示している。縦軸は灰分を除いた重量基準の反応率

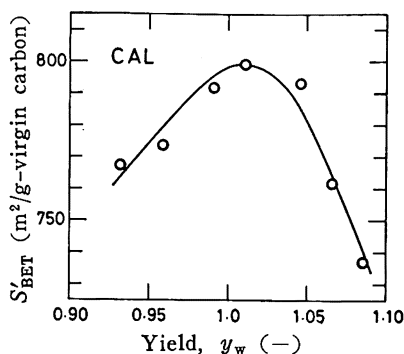


Fig. 12 Specific surface area of regenerated carbons, S'_{BET} , at different levels of yield (CAL)

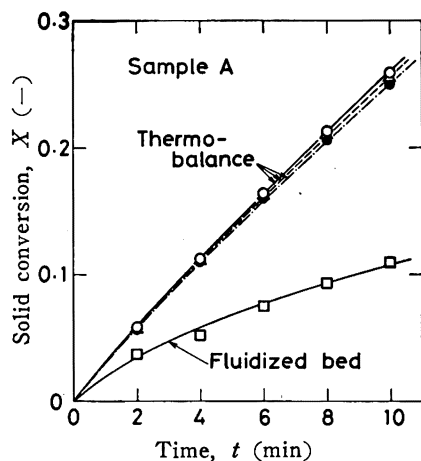


Fig. 13 Relations between solid conversion, X , and holding time at 850°C

Thermobalance reactor:

—○—; virgin carbon, --△--; carbon used 3 times, ---●---; carbon used 5 times

Fluidized bed reactor:

—□—; virgin carbon

X である。測定には、図1に示した熱テンビン型反応装置を用いた。図13から、新炭と吸着炭のガス化速度は大差なく、炭化した吸着物質と活性炭そのもののガス化速度がほぼ等しいのがわかる。したがって、流動層反応器中で新炭の反応率 X と850°Cにおける反応時間（保持時間）の関係を測定しておけば、その関係が再生回数に無関係に使用できることになる。図13に測定結果を示している。実際の操作では、まず水蒸気雰囲気中で850°Cまで昇温し、850°Cに達したらいったん操作を打ち切って試料重量を測定する。そうすると、 $y_w = 1.0$ とするに必要な反応率 X が計算できる。図13から、その X に対応する850°Cでの保持時間が決定できる。つぎに、今度は窒素のみを流しながら試料を850°Cまで昇温し、850°Cに達したら窒素を水蒸気に切り換え、さきに決定された保持時間だけ水蒸気と反応させれば収率 $y_w = 1.0$ となるように再生できる。

3.2.2 収率、粒子径、充填密度の変化：前項で述べた条件下で活性炭Aの再生を行なった結果、図14の(a)に示すように収率 y_w はほぼ1.0にたつことができた。

図14には、粒子径、充填密度の再生にともなう変化も示さ

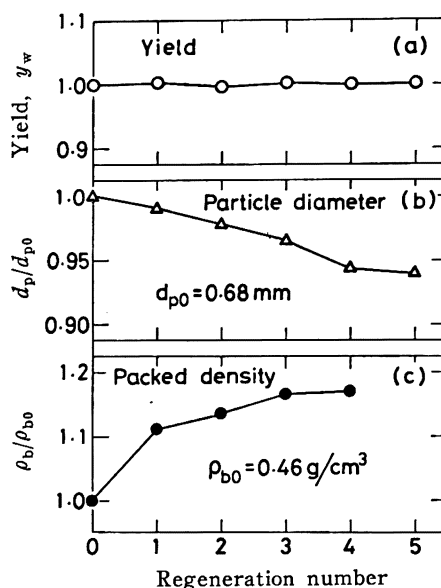


Fig. 14 Changes in yield, particle diameter and packed density with an increase of regeneration number

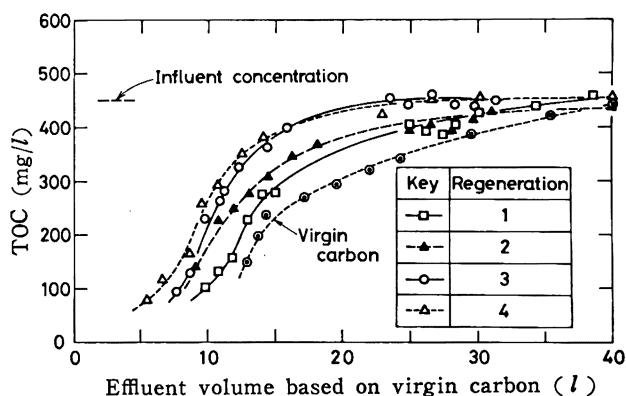


Fig. 15 Breakthrough curves for sample A at different regeneration numbers

れている。再生回数が増すにつれて、粒子径が減少するのに対して充填密度は増加する。これは、収率 y_w をほぼ1.0にたもつように再生を行なっても吸着物質は完全に取り除かれず、その一部は活性炭内に残留していることを示している。

再生の目的は、活性炭そのものの損失を少なくしながら吸着物質をできるだけ完全に取り除くことにある。しかし、図13に示したように活性炭そのものと炭化した吸着物質のガス化速度はほぼ同じであったので、水蒸気存在下の加熱再生法では炭化した吸着物質のみを選択的に取り除くことは困難である。

3.2.3 吸着性能の変化：図15に、再生のくり返しにともなう破過曲線が変化するように示した。さきに述べたように、再生を行なうごとに少量の活性炭を細孔構造測定用の試料として取り除くので、収率をほぼ1.0にたもっても再生活性炭の全重量は減少する。そこで、図中の再生炭に対する破過曲線の横軸は、実測した流量を新炭30gから得られる再生炭(≒30g)をカラムに充填した場合の値に換算して示してある。たとえば、3回再生炭の全重量が25gであるとする、実測した流量を30/25倍した値を横軸として採用する。このような修正を行なうことによって吸着性能の変化を検討できる。図から、再生回数が増すに

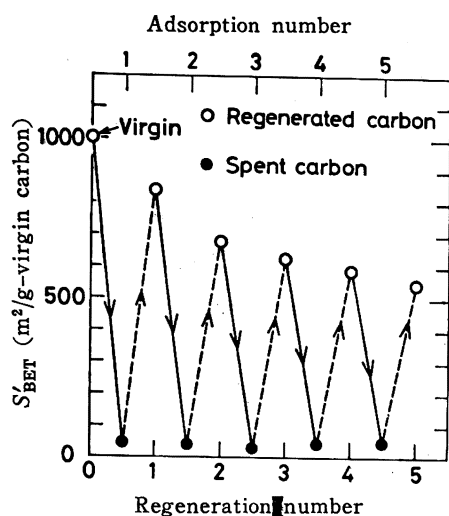


Fig. 16 Change in specific surface area during the adsorption-regeneration cycles (sample A)

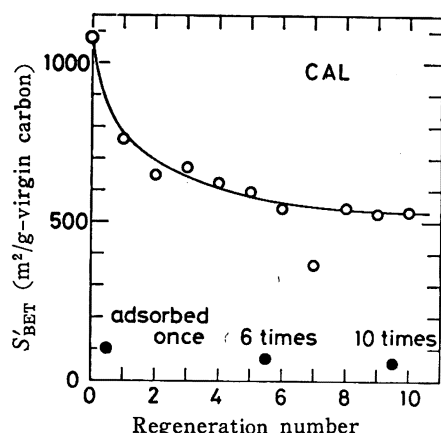


Fig. 17 Change in specific surface area during the adsorption-regeneration cycles (CAL)

つれて吸着性能が低下するのがわかる。新炭と同程度の吸着性能を維持するにはかなりの量の活性炭を補給する必要がある。

3.2.4 表面積の変化: 図 16 に、活性炭 A について吸着、再生のくり返しにともなう比表面積 S'_{BET} (m²/g-新炭) の変化を測定した結果を示した。図 17 には、比較のために CAL 炭に対する結果²³⁾を示した。CAL 炭の場合、 S'_{BET} は 1 回目の再生で急激に減少し、5 回目以降の再生では新炭の約 1/2 程度の値に漸近する。一方、活性炭 A の場合、 S'_{BET} は 1 回目の再生では CAL 炭ほど減少しないが、再生回数が増すにつれて徐々に減少し、5 回の再生で新炭の約 1/2 程度の値にまで減少する。

このように吸着、再生のくり返しにともなう、比表面積 S'_{BET} が減少するのは避けられない。しかし、 S'_{BET} の減少の程度は活性炭 A と CAL 炭では大差ない。この事実は、フェノール樹脂廃棄物から製造した活性炭 A が代表的な市販活性炭である CAL 炭と同程度に再生使用できることを示している。

3.2.5 細孔径分布の変化: 図 18 に、吸着、再生のくり返しにともなう細孔径分布が変化するように示した。半径 100 Å 以

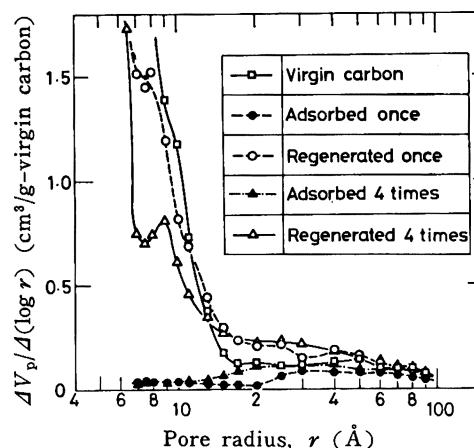


Fig. 18 Pore size distribution curves of the virgin, the used and the regenerated carbons

上の分布には大きな変化がみられなかったもので、図には半径 100 Å 以下の分布のみが示されている。1 回吸着炭の細孔容積は細孔半径 100 Å 以下の全領域において新炭のそれよりも小さく、とくに半径 20 Å 以下の細孔はほぼ吸着質で満たされているのがわかる。この活性炭を再生すると、半径 12~13 Å 以下の細孔はほぼ新炭程度に回復する。一方、半径 12~13 Å 以上の細孔の容積は新炭のそれよりも若干多くなる。しかし、吸着、再生回数が増すにつれて半径 12~13 Å 以下の細孔は炭化した吸着物質で満たされて行き、細孔容積が大きく減少する。その結果として、比表面積も大きく減少する。

CAL 炭の場合にも半径 20 Å 以下の細孔に徐々に炭化した吸着物質が蓄積するのが確認された²³⁾。河添²⁴⁾、浦野²⁵⁾²⁶⁾も炭化した吸着物質がミクロ孔内に蓄積する場合があると報告している。しかし、吸着量が少ない場合、吸着物質の種類によっては加熱再生法のみで比較的容易に再生できる²⁵⁾ことが知られている。本研究では、活性炭 1g あたりの吸着量が 0.25~0.40g と非常に多く、ミクロ孔がほぼ完全に吸着質で満たされた状態であったこと、さらには炭化しやすいフェノール²⁴⁾が吸着物質中に含まれていたために再生が容易でなく、炭化物がミクロ孔内に残留したと考えられる。

3.2.6 活性炭内に残留している吸着物質量の評価: 3.2.2 および 3.2.5 において述べたように、吸着、再生をくり返すごとに活性炭内に残留する炭化物の量が多くなる。その結果として、充填密度の増加、細孔表面積の減少、吸着性能の低下などが観察された。そこで、どの程度の炭化物が活性炭内に残留しているかを検討してみる。

図 13 に示したように、活性炭そのものと炭化した吸着物質のガス化速度はほぼ等しい。この結果を利用すると以下のようにして炭化した吸着物質量が評価できる。

第 1 回目の再生前には活性炭と吸着物質の重量は既知である。それぞれの重さを W_0 , Q_0 とする。この試料を水蒸気雰囲気中で 850°C まで昇温したさいの重量は測定されており、この重量を W_{850} で表わす。活性炭そのもの (2 回目以降の再生においては活性炭と炭化した吸着物質からなる再生炭) を水蒸気雰囲気中で

23) K. Hashimoto, K. Miura, T. Yamanishi, T. Yamane, AIChE Annual Meeting (San Francisco, 1979), Paper No. 122g.

24) 河添邦太郎, 大沢利男, 工業用水, No. 248, 17(1979).

25) 浦野紘平, 古屋富明, 日化, 1975, 921.

26) 浦野紘平, 古屋富明, 日化, 1976, 692.

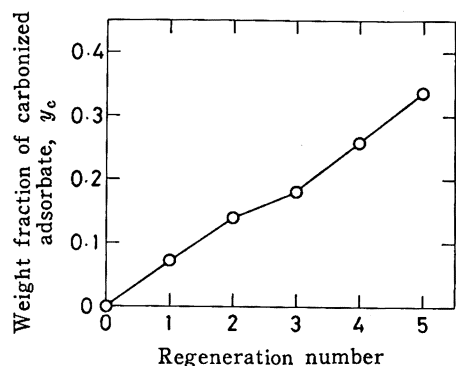


Fig. 19 Increase of weight fraction of carbonized adsorbate in the regenerated carbon with an increase of regeneration number

850°C まで昇温したさいの重量減少率は実測されており 0.037 である。いま、850°C においては活性炭内に残留している吸着物質はすべて炭化しているものとみなし、その重量を Q_{850} とすると

$$W_{850} = (1 - 0.037) W_0 + Q_{850} \quad (8)$$

が成立する。この式から Q_{850} が得られる。つぎに、この試料を収率 $y_w \cong 1$ となるように 850°C で適当な時間保持して得られた再生炭の重さを W_1 とすれば、活性炭と炭化物のガス化速度が等しいことから、再生炭中の活性炭ならびに炭化物の重量はつぎのように表わせる。

$$\text{活性炭重量} = 0.963 W_0 \frac{W_1}{W_{850}} \quad (9)$$

$$\text{炭化物重量} = Q_{850} \frac{W_1}{W_{850}} \quad (10)$$

上式から、再生炭中の炭化物の重量分率 y_c は

$$y_c = \frac{Q_{850}}{W_{850}} \quad (11)$$

と表わせる。2回目の再生では、 W_0 を W_1 に置き変えて同様の計算を行なえばよい。以下同様にして再生炭中の炭化物の重量分率 y_c を計算し、その結果を図 19 に示した。再生炭中で残留炭化物の占める割合は、1回再生炭では 7% 程度であるが、5回再生炭では 34% にも達する。

本研究では、再生炭の比表面積が最大になると予想される条件下で加熱再生を行なったが、吸着、再生回数が増すにつれてミクロ孔内に炭化した吸着物質が残留するようになった。その結果、

比表面積は減少し、吸着性能は低下した。この意味では必ずしも最適な再生法であったとはいえないが、フェノール樹脂廃棄物から製造した活性炭が代表的な市販活性炭とほぼ同程度に再生使用できることが明らかになった。

4 結 論

5 種類のフェノール樹脂廃棄物を原料として水蒸気賦活法によって活性炭を製造し、賦活にともなう比表面積、吸着性能の変化などを詳細に検討した。さらに、もっとも一般的なフェノール樹脂の廃棄物から製造した活性炭について合成廃水の吸着と加熱再生をくり返し、これらの操作にともなう吸着性能、細孔構造の変化を検討した結果、以下の知見が得られた。

(1) もっとも一般的なフェノール樹脂廃棄物(試料 A)から 1000 m²/g 以上の比表面積をもった活性炭を 25% 以上の高収率で製造できた。また、他の 2 種類の廃棄物 (B, C) から三池炭を賦活した場合と同程度の比表面積を有する活性炭が得られた。

(2) 試料 A から製造した活性炭のベンゼンならびにメタノール蒸気の吸着性能は市販のやし殻活性炭を大きく上回った。また、ヨウ素吸着量においても CAL 炭を上回った。したがって、試料 A から製造した活性炭は有機蒸気の吸着、ならびに液相での低分子物質の吸着に適していることがわかった。

(3) 試料 A から製造した活性炭にはマクロ孔、トランジション孔はあまり存在せず、半径 6~10 Å のミクロ孔が非常に多く存在した。一方、試料 B, C から製造した活性炭には、半径 10 Å 以下の細孔と、半径 100~1000 Å のトランジション孔が多く存在した。このように、細孔構造の発達するようすは廃棄物に含まれるフィラー、滑剤、金属により大きく左右されるのがわかった。

(4) 試料 A から製造した活性炭は、市販 CAL 炭と同程度にくり返し再生して使用できることがわかった。

以上から、一般的なフェノール樹脂廃棄物から吸着性能の面でも、くり返し再生利用の可能性の面でも市販活性炭に匹敵、あるいはそれ以上の性能を有する活性炭を製造できることが明らかになった。

終りに、試料を提供された住友ベークライト株式会社、実験について助言を賜った堀内光氏(大阪市立工業研究所)に感謝いたします。本研究には、文部省科学研究費(環境科学特別研究)の援助を受けた。ここに感謝いたします。

(1979 年 10 月, 化学工学協会第 13 回秋季大会; 1980 年 10 月, 第 14 回秋季大会発表)

Adsorbability and Thermal Regeneration of Activated Carbons Prepared from Waste Phenol-formaldehyde Resins

Kenji HASHIMOTO*, Kouichi MIURA, Yutaka MIYOSHI,
Takao MASUDA and Toshihiko YAMANISHI

*Department of Chemical Engineering, Kyoto University;
Yoshida Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606 Japan*

Activated carbons were produced from five kinds of waste phenol-formaldehyde (PF) resins by the steam activation. The specific surface area of an activated carbon made from a most commonly used PF resin (sample A) reached more than $1000\text{ m}^2/\text{g}$ in about 25% yield. The amounts of benzene and methanol vapors adsorbed on the activated carbon were much larger than those adsorbed on a commercial carbon (Figs. 8, 9). The amount of phenol adsorbed from the dilute aqueous solution on the activated carbon was comparable to that of another commercial carbon (Fig. 10). The specific surface areas of activated carbons produced from other two PF resins (samples B and C) were also comparable to those of an activated carbon produced from the Miike coal (Fig. 6).

The activated carbon made from sample A was rendered to the repeated cycles consisting of adsorption of waste water and thermal regeneration. Although the specific surface area and the adsorption capacity of the activated carbon decreased with an increase of the number of the cycle, the extents of the decrease were similar to those of a commercial carbon (CAL). Thus it was found that the activated carbons made from waste PF resins can serve for practical use.
