

石炭を原料とする活性炭の製造*

— 減圧下の炭化の影響 —

山田 哲夫**

本間 恒行**

(昭和51年9月30日受理)

The Production of Activated Carbon from Coal

— The Effect of Reduced Pressure on the Carbonization —

by Tetsuo YAMADA and Tsuneyuki HOMMA

The effect of reduced pressure on the carbonization process in the production of activated carbon from coal was examined. Experimental conditions of carbonization were as follows, temperature: 400~600°C, pressure: 3 mmHg, 50 mmHg, 190 mmHg and 1 atm, respectively.

These coal chars were activated by steam, and some characters of chars and activated carbons were measured.

As the results of the examination, it was found that the specific surface areas of chars were larger and the reactivity of chars against steam were better with the decrease of pressure. The properties of activated carbons produced from the carbonized chars under lower pressure as compared with atmospheric pressure were as follows, the reaction periods at maximum value of specific surface area were less, the yields of activated carbons per amount of raw coal at that value were increased, and the maximum values of specific surface area were slightly larger.

1. 緒 言

最近、大気や水質汚染などの防止のために使用される活性炭の量が増加し、従来から用いられているヤシ殻や木質系の原料に加えて炭素源を石炭からも供給しようとする動向がある^{1)~3)}。また、近年炭素質を含んだ産業廃棄物の再利用の問題と関連して、このような産業廃棄物としての各種の樹脂からも活性炭を得ようとする報告が多くみられる^{4)~10)}。

一般的にガス賦活による活性炭の製造においては、炭化—賦活の工程を経るのが通常である。炭化過程では、賦活を妨害するガスやタール分を除去すると共に吸着物質として必要な細孔組織をある程度形成させるが、この過程では生成したガスやタールなどの2次的な熱分解を防ぐために揮発性生成物を除去するという処理の方法やその有無により炭化物の収率や性状を

* 日本化学会第35秋季年会講演(1976年8月29日)

** 北見工業大学工業化学科

左右する原因の1つとなることが考えられる。このような分解生成物の2次的な分解の影響を防ぐために、流動層^{11)~13)}や溶剤抽出^{14),15)}などいくつかの方法が考えられる。石炭の熱分解速度を測定する際、揮発性物質の吸着・拡散の影響が認められ^{16),17)}、これらの影響を少なくするためには減圧下で行なう必要があることを報告している¹⁸⁾。大沢ら¹⁹⁾は、口紙を減圧下で炭化し水蒸気の吸着・脱離などの測定を行なっている。したがって活性炭を製造する際の炭化の過程を減圧下で行なうことにより、ガスやタールなどの揮発性生成物の拡散が容易になり、これらの揮発性生成物の2次的な縮重合を防ぐ1つの方法となるものと考えられる。

著者らは、石炭を原料として減圧下で水蒸気賦活を行なった場合について、生成した活性炭の賦活時間や賦活温度に対する効果について報告したが²⁰⁾、本実験では、炭化の際生成するガスやタールなどの揮発性生成物の2次的な熱分解を防ぐ1つの方法として減圧下で炭化を行ない、得られた炭化物の性状を検討した。さらに、減圧下で得られた炭化物を水蒸気賦活して活性炭を製造し、これらの活性炭の性質と炭化時の圧力の影響について比較検討した。

2. 実験装置および実験方法

2-1 試料炭の炭化

試料炭の炭化に用いた装置の概略図を図1に示した。試料炭は内径40 mm、長さ160 mmの硬質ガラス製容器(1)の内部の銅製試料ポート(2)内に試料5 gを精秤し、装置内の空気を窒素で置換した後、窒素を約50 Nml/minで流しつつ外部から電気炉(3)により昇温度速5°C/minで加熱し、所定温度に達してから一時間保持した。炭化温度は400~600°Cまでの50°C毎で行なった。炭化時の圧力は、3 mmHg, 50 mmHg, 190 mmHgおよび大気圧下で行ない実験中は弁(4)により所定圧力に保つようにした。加熱を中止した後、所定圧力下で室温まで冷却した。装置内から炭化物を取り出して収率を求めた後、32~60メッシュの粒径のものを賦活用の試料とした。

試料炭は前報²⁰⁾と同じように砂川炭を用いた。試料炭の工業分析値を表1に示した。

2-2 水蒸気賦活

各条件下で炭化した試料(以下チャーと記す)の賦活は水蒸気によって行なった。賦活装

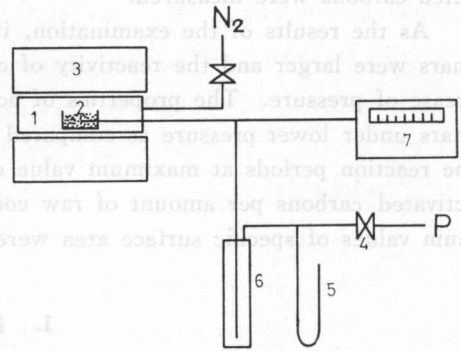


図1 炭化装置概略図

Fig. 1. Schematic diagram of carbonization apparatus.

(1) Glass vessel (2) Sample vessel (3) Electric furnace (4) Valve (5) Manometer (6) Trap (7) Temperature indicator.

表1 砂川炭の工業分析値(%)

Table 1. Proximate analysis of Sunagawa Coal (%)

Moisture	Ash	Volatile Matter	Fixed Carbon
3.2	6.9	38.6	51.3

置は前報²⁰⁾と同じものである。賦活条件は、試料 0.5 g, 賦活温度 850°C, 賦活時間 3~7 時間, 水蒸気の供給は温度 60°C に保持した水蒸気発生缶 (水蒸気圧 149 mmHg) にキャリヤガスとして 200N ml/min の窒素を流すことによって調節した。このときの水蒸気供給量は 1.90 g/hr である。

2-3 物性測定

チャーおよび活性炭の比表面積は -78°C における二酸化炭素の吸着等温線を求め BET 式で計算した。細孔分布の測定は、毛管凝縮法および水銀圧入法により行なった。細孔半径 10~10² Å の範囲は 30°C における水蒸気の吸着、半径 10²~10⁵ Å の範囲は水銀圧入法により測定した。比表面積の測定装置は、柴田 P-600, 水蒸気の吸着測定装置は、柴田 P-800, および水銀圧入法による測定は、島津-マイクロメリテックス 903-1 を用いた。

3. 実験結果および考察

3-1 炭化物の収率および性状

それぞれの圧力下における炭化温度とチャーの収率との関係を図 2 に示した。図 2 より明らかのように、チャーの収率はいずれの圧力下でも炭化温度が高い場合ほど少ない。チャーの収率に対する炭化時の圧力の影響については、いずれの炭化温度でも炭化時の圧力が低い場合ほど収率が少なく、3 mmHg と大気圧下での収率の差は炭化温度 450~600°C で約 3% である。しかし、3 mmHg と 50 mmHg の場合についてのチャーの収率の差はほとんどない。圧力が低い場合ほどチャーの収率が少なかったことは予想したようにガスやタールなどの生成物の拡散・脱離が速くなるため 2 次的な縮重合による影響が少なくなった結果と考えられる。

炭化したチャーの比表面積に対する温度と圧力の影響を図 3 に示した。原炭の比表面積

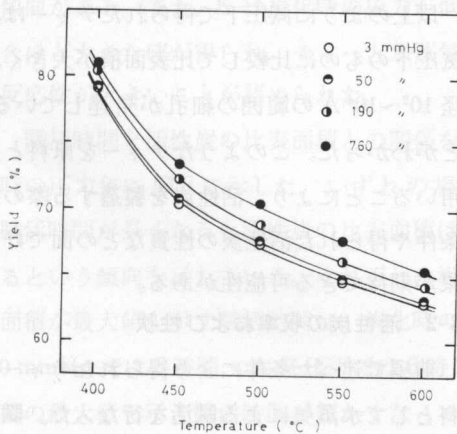


図 2 炭化温度とチャーの収率との関係

Fig. 2. Relation between carbonized temperature and yield of coal char from raw coal.

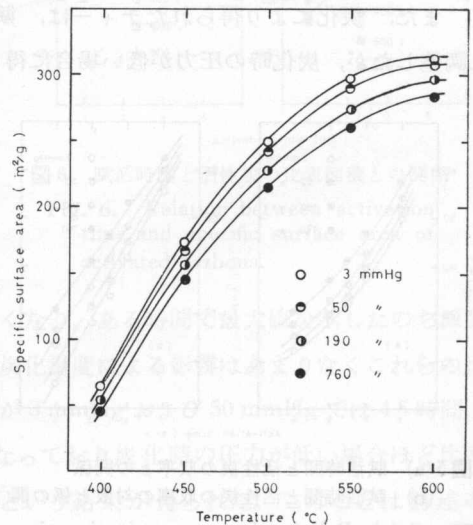


図 3 炭化温度とチャーの比表面積との関係

Fig. 3. Relation between carbonized temperature and specific surface area of coal char.

は $23 \text{ m}^2/\text{g}$ であるが、チャーの比表面積は図3から明らかなようにいずれの圧力下でも炭化温度が高い場合ほど大きく、炭化時の圧力が低い場合ほど大きい。3 mmHg で得られたチャーの比表面積は大気圧下で得られたチャーに比較していずれの炭化温度でも約10%程度大きい値が得られた。

チャーの細孔分布を図4に示した。図4には毛管凝縮法 ($r=10\sim 10^2 \text{ \AA}$) と水銀圧入法 ($r=10^2\sim 10^5 \text{ \AA}$) による累積の細孔容積の測定結果を同じ図に示した。炭化温度 400°C のチャーは半径 10^5 \AA 以下の細孔の容積が約 0.1 ml/g 程度であり、炭化温度 600°C の場合に比較してかなり小さく、炭化時の圧力の影響は $10^3\sim 10^4 \text{ \AA}$ 程度の細孔半径のものが減圧下で若干大きくなっていることが認められる程度である。これに比べて炭化温度 600°C のチャーでは、半径 $10^2\sim 10^4 \text{ \AA}$ の細孔が大部分を占め、炭化の圧力が低い場合ほどこれらの範囲 ($r=10^2\sim 10^4 \text{ \AA}$) の細孔容積が多くなっているという結果が得られた。

チャーの反応性を測定する1つの指針として示差熱法による着火温度の測定²¹⁾を行なった。その結果、炭化温度が高い場合ほど着火温度も高くなるが、炭化時の圧力の相違による顕著な差は認められなかった。

また、炭化により得られたチャーは、賦活用試料として用いるため再び32~60メッシュに調整したが、炭化時の圧力が低い場合に得られたチャーほど粘結の度合いは小さかった。

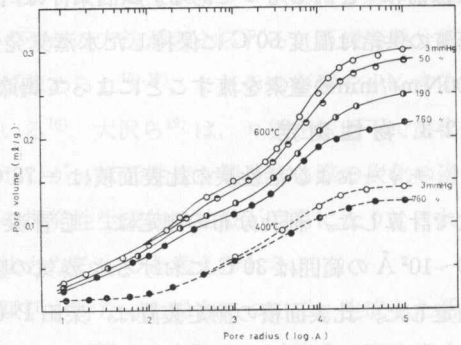


図4 炭化物の累積細孔容積

Fig. 4. Cumulative pore volume for carbonized materials.

以上のように減圧下で得られたチャーは、大気圧下のものに比較して比表面積が大きく、半径 $10^2\sim 10^4 \text{ \AA}$ の範囲の細孔が発達していることがわかった。このようなチャーを原料として用いることにより、活性炭を製造する際の製造条件や得られた活性炭の性質などの面で好い効果が期待できる可能性がある。

3-2 活性炭の収率および性状

前項で述べた条件により得られたチャーを原料として水蒸気による賦活を行なった。賦活時間と活性炭の収率との関係を図5(a)に示した。収率の値はチャーに対する活性炭の収率で灰分を除いて表わした。なお、炭化温度400~

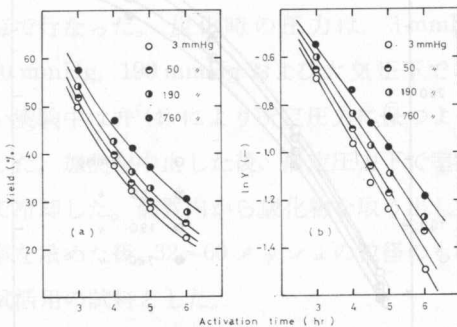


図5(a) 賦活時間と活性炭の収率との関係
(b) 賦活時間と活性炭の収率の対数と係の関係
Fig. 5. (a) Relation between activation time and yield of activated carbons.
(b) Relation between activation time and logarithm of yield of activated carbons.

600°Cのいずれの温度でも同じ傾向が得られたので、以後水蒸気賦活は、400°C、500°Cおよび600°Cの各圧力下で炭化したチャーについて行なった。図5には炭化温度500°Cについての結果を代表例として示した。図5(a)から明らかのように、いずれの圧力下で得られたチャーについても賦活時間が長い場合ほど活性炭の収率は少なくなっている。一方、炭化時における圧力の影響は、炭化時の圧力が低い場合ほど活性炭の収率は少ないという結果が得られ、減圧下で炭化したチャーの賦活反応が進んでいることを示している。

図5(b)は賦活時間 t と活性炭の収率の対数 $\ln Y$ との関係を示した。いずれの場合もほぼ直線関係が得られ、これらのチャーと水蒸気との反応は一次反応と考えてよいことがわかる。この直線のかたむきから見かけの反応速度定数 K を求めチャーの反応性を検討する指針とした。各条件下における K の値は表2に示した通りである。表2より、 K の値はいずれの圧力下でも炭化温度が低い場合に若干大きくなる傾向がある。また、 K は炭化時の圧力が低い場合ほど大きな値が得られ、チャーと水蒸気との反応性が大きいことが認められた。

賦活時間と活性炭の比表面積との関係を炭化時の圧力毎に図6に示した。いずれの場合も賦活時間が長くなると活性炭の比表面積は大きくなり、ある時間で最大値を示したのち減少するという傾向を示している。それぞれの場合、炭化温度による影響はあまりなくこれらの比表面積が最大値を示す賦活時間は、炭化時の圧力が3 mmHg および 50 mmHg では4.5時間、190 mmHg では5時間、大気圧下では6時間となっており炭化時の圧力が低い場合ほど比表面積の最大値を示す賦活時間が短くなっているという結果が得られた。このことは前述の見かけの反応速度定数の値の比較からも考えられることで炭化時の圧力が低い条件で得られたチャーほど賦活反応が速く進み、その結果比表面積の最大値を示す賦活時間が短くなるものと考えられる。

表2 水蒸気賦活における見かけの反応速度定数 (hr⁻¹)

Table 2. The values of apparent rate constant on the activated reaction by steam (hr⁻¹)

Temperature (°C)	Pressure (mmHg)			
	3	50	190	760
400	0.269	0.250	0.243	0.228
500	0.265	0.250	0.238	0.213
600	0.253	0.228	0.213	0.203

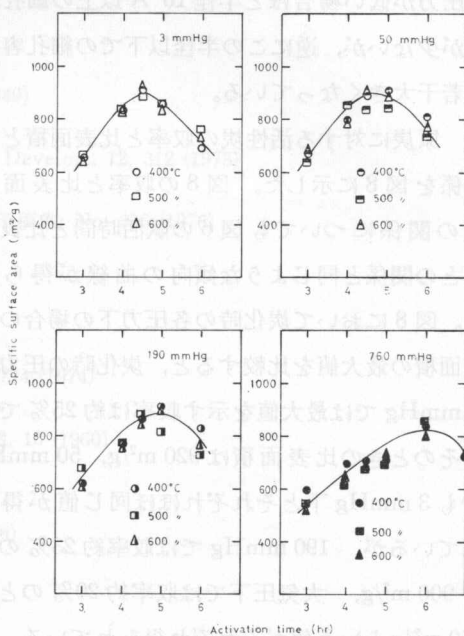


図6 賦活時間と活性炭の比表面積との関係

Fig. 6. Relation between activation time and specific surface area of activated carbons.

図6に示した各圧力下において比表面積の最大値を示した活性炭について細孔分布の測定結果を図7に示した。図4に示したチャーの細孔容積の測定結果と比較すると、チャーでは半径 $10^2 \sim 10^4 \text{ \AA}$ 程度の細孔が大部分であったが、活性炭ではこの程度の細孔容積に加えて半径 20 \AA 程度以下のミクロ孔の細孔容積がかなり多い。また、図7で明らかなように、炭化時の圧力が低い場合ほど半径 10^3 \AA 以上の細孔容積が少ないが、逆にこの半径以下での細孔容積が若干大きくなっている。

原炭に対する活性炭の収率と比表面積との関係を図8に示した。図8の収率と比表面積との関係についても図6の賦活時間と比表面積との関係と同じような傾向の曲線が得られた。図8において炭化時の各圧力下の場合の比表面積の最大値を比較すると、炭化時の圧力が 3 mmHg では最大値を示す収率は約25%でありそのときの比表面積は $920 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 50 mmHg でも 3 mmHg 下とそれぞれほぼ同じ値が得られているが、 190 mmHg では収率約23%のとき $900 \text{ m}^2/\text{g}$ 、大気圧下では収率約20%のとき $850 \text{ m}^2/\text{g}$ という値がそれぞれ得られている。一般に活性炭では収率が小さくなるほど比表面積が増大するという傾向を示すが、この実験で得られたように炭化時の圧力が低い場合には原炭に対する収率が多い場合でも比表面積が最大値を示し、その比表面積の値も若干大きい活性炭が得られることがわかった。

4. む す び

活性炭を製造する際の炭化過程における減圧の効果について検討した。賦活用試料としてのチャーは、比表面積が大きく、水蒸気との反応性のよいものが得られた。また、炭化を減圧下で行なったチャーを試料として水蒸気賦活により得られる活性炭は賦活時間が短かく、収率

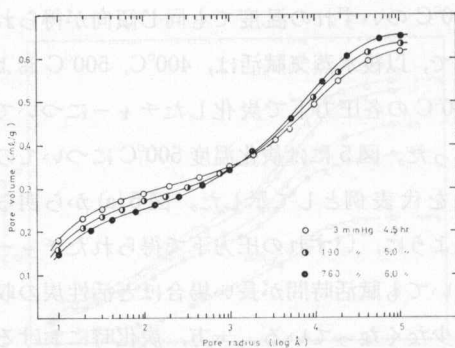


図7 比表面積の最大値における活性炭の累積細孔容積

Fig. 7. Cumulative pore volume at maximum values of specific surface area for activated carbons.

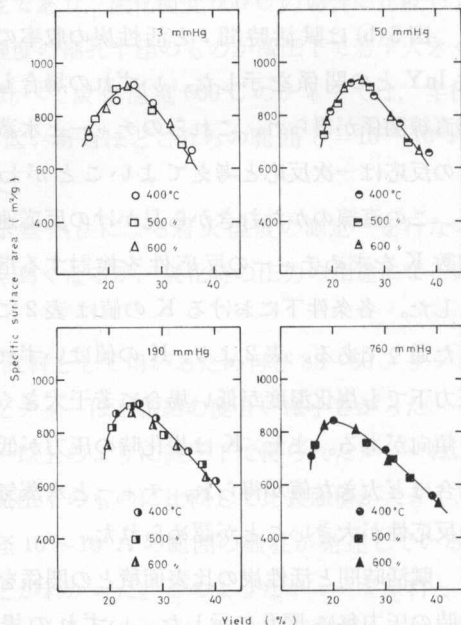


図8 原炭に対する活性炭の収率と比表面積との関係

Fig. 8. Relation between yield of activated carbons from raw coal and specific surface area of activated carbons.

が多い場合でも比表面積の最大値を示し、その最大値における比表面積の値も若干大きいという結果から考えて、50 mmHg 程度の減圧下で炭化を行なうことは活性炭製造の上で効果があるものと思われる。今後はこれら減圧下で得られたチャーを原料としてつくられた活性炭について気相や液相での吸着能についての測定をすることにより、活性炭の使用面での有効性を検討することは有意義であると考えられる。

文 献

- 1) 渡真治郎・他：燃協誌, **50**, 219 (1971)
- 2) 浦野紘平・加藤 勉：日化, **1971**, 103.
- 3) 北川 浩・他：工化誌, **72**, 2260 (1969)
- 4) 井口 潔・他：日化, **1973** 1627.
- 5) 北川 浩：日化, **1974** 366.
- 6) C. Pierce et al.: J. Phys. Chem., **53**, 669 (1949)
- 7) 柳井 弘・他：工化誌, **71**, 960 (1968)
- 8) J. S. Mattson: Ind. End. Chem. Prod. Res. Develop., **12**, 312 (1973)
- 9) 北川 浩・他：工化誌, **73**, 2100 (1970)
- 10) 石橋一二・小林力夫：日本化学会第 35 秋季年会予稿集, No. 336 (1976)
- 11) 工藤一至・他：燃協誌, **52**, 325 (1973)
- 12) 石橋一二・他：Ibid., **52**, 336 (1973)
- 13) 北海道工業開発試験所報告, 8 号 (1973)
- 14) 馬場有政・渡辺修治：燃協誌, **19**, 115 (1940)
- 15) 森田幹雄・広沢邦男：Ibid., **53**, 640 (1974), **53**, 774 (1974)
- 16) N. Berkowitz: Fuel, **39**, 47 (1960)
- 17) D. W. Van Krevelen et al.: J. Inst. Fuel, **33**, 10 (1960)
- 18) 吉村 太・他：工化誌, **65**, 377 (1962)
- 19) 大沢松夫・他：名古屋市工研報, **45**, 9 (1971)
- 20) 山田哲夫・本間恒行：北見工大研報, **7**, 393 (1976)
- 21) 本間恒行・山田哲夫：Ibid., **2**, 221 (1968)