

繭を原料とする活性炭の調製

小島 昭¹⁾・小川晃旦¹⁾・藤重昌生¹⁾・上石洋一²⁾

- 1) 国立高等専門学校機構 群馬工業高等専門学校 物質工学科
- 2) 群馬県新政策課科学技術振興室

受領年月日 2007年8月30日

Akira KOJIMA¹⁾, Teruaki OGAWA¹⁾, Masao FUJISHIGE¹⁾, Youichi KAMIISHI²⁾:
Preparation of Activated Carbons from Cocoon

Abstract: In order to develop new usage of cocoon, production of activated carbon from cocoon was examined. Cocoon plate was prepared by hot-press method for several sheets of flat sheet cocoon. Cocoon plate carbon was carbonized from cocoon plate under the condition of heating at N₂ atmosphere. In the purpose of improvement of deodorization for cocoon plate carbon, activation of cocoon plate carbon was performed by using water, CO₂-gas or chemicals (ZnCl₂, NaOH, K₂CO₃). Surface area of cocoon plate carbon was increased with using activation agents at 800°C. The largest value of surface area (2186 m²/g) was obtained in the case of K₂CO₃.

1) Department of Chemistry and Material Science, Institute of Gunma National College of Technology, 580, Toriba-machi, Maebashi, Gunma 371-8530 Japan

2) Science and Technology Promotion Division, Gunma Prefecture, 1-1-1 Ote-machi, Maebashi, Gunma 371-8570, Japan

Key words: Activated carbon, Activation, Cocoon, Surface area,

和文要約：繭の新用途として、繭から活性炭を作製することを試みた。平面繭を複数枚積層し、それを加熱プレスすることで繭板を作製した。作製した繭板は、窒素雰囲気下で加熱すると、形状を保持したまま繭炭になった。炭化した繭炭にさらに脱臭性を付与すべく各種賦活処理を行った。それらは、水あるいは二酸化炭素によるガス賦活、塩化亜鉛、水酸化ナトリウム、炭酸カリウムなどを用いる薬剤賦活である。繭炭は、これらの賦活剤とともに800°Cに加熱すると、比表面積を増やすことができた。特に炭酸カリウムを用いた場合には、最も大きな比表面積(2186m²/g)を示した。

これまでの種々の検討で得られた比表面積、ヨウ素吸着能および賦活収率などの測定結果から、炭酸カリウムは繭炭の賦活剤として優れていることが分かった。

¹⁾ 〒371-8530 群馬県前橋市鳥羽町580 ²⁾ 〒371-8570 群馬県前橋市大手町1-1-1
繭を原料とする高性能活性炭の調製に関する基礎的研究 第3報
連絡責任著者：小島 昭

1. 緒言

蚕糸業は日本の近代産業の先駆けとして、地域経済や文化の形成に大きな役割を果たしてきた。しかし、近年では繭の生産量は、減少の一途を辿り、平成18年度では約500トンとピーク時の約0.1%となった。そこで、繭に高い付加価値を付けることができれば、繭の新たな用途が誕生し、再び繭の生産量を増加させ、蚕糸業の活性化に繋がると期待できる。

そこで筆者らは、繭の新たな利用法の一つとして、繭を炭化して活性炭としての利用を検討してきた。その結果、炭化した繭は、アンモニアおよびホルムアルデヒドを効果的に脱臭する可能性のあることを報告した(第1報投稿中)。一方、繭は特有の形状であることから、平面材料として利用しにくいという課題があった。そこで、平面繭から繭板を作製し、これを炭化して板状の繭炭を調製した(第2報投稿中)。本研究は、得られた繭炭にさらに脱臭性を付与するために各種賦活処理をおこない、活性炭の調製を試みた。

活性炭の性質は、その製造工程である賦活処理の方法(賦活剤、賦活温度、賦活時間等)によって大きく左右される(Abdelaziz,2002, Mingbo,2004,2005)。また、活性炭の評価は、脱臭性、比表面積およびヨウ素吸着量などで行われる。本研究は、繭炭に対する賦活処理の方法や条件を変化させることによって、高いヨウ素吸着量をもつ活性炭を作製する賦活条件を検討することが目的である。

2. 実験

2.1 板状の繭炭の作製

繭板は、7枚の平面繭を積層し、それをホットプレスで加熱・加圧して作製した。繭板の嵩密度は約 0.35g/cm^3 であった。炭化に用いる繭板試料(長さ60mm、幅15mm)を、管状電気炉の中央部に設置し、窒素雰囲気下、昇温速度 100°C/h で所定温度まで昇温し、この温度に1時間保持した。加熱(炭化)温度は、 200°C 、 250°C 、 300°C 、 350°C 、 400°C 、 500°C 、 600°C および 800°C とした。

2.2 繭炭の賦活

350°C で熱処理した繭試料について、次に示す方法でガス賦活および薬剤賦活を行なった。

2.2.1 ガス賦活

賦活用ガスは、水蒸気と二酸化炭素とした。水蒸気による賦活処理は、水の入った洗気ビン中に窒素ガスを通した後、それを管状電気炉内の炉心管に送り込み賦活を行なった。二酸化炭素による賦活処理は、炭化時に使用する窒素ガスの代わりに、二酸化炭素ガスを管状電気炉内の炉心管に導入した。そのときの窒素ガスと二酸化炭素ガスの流量は、ともに 150ml/分 とした。

2.2.2 薬剤賦活

賦活剤は、酸性試薬(塩化亜鉛、リン酸二水素カリウム)および塩基性試薬(炭酸カリウム、水酸化ナトリウム)を用いた。炭化した繭炭試料を各賦活剤の飽和水溶液中に入れ、減圧下に24時間放置し、賦活剤を含浸させた。その後、 110°C の乾燥器中で12時間乾燥させた。乾燥後の試料を電気炉中に入れ、窒素雰囲気下、 800°C まで 100°C/h で昇温し、 800°C で1時間処理した。賦活後の後処理として、純水および熱水で洗浄し、再び乾燥させた。賦活前後の重量を測定し、賦活収率を求めた。

2.3 活性炭の観察と測定

2.3.1 走査電子顕微鏡観察

炭化および賦活処理した各活性炭試料の表面および断面構造を、走査電子顕微鏡(日本電子(株) JSM-5600LV、SEMと略す)で観察した。

2.3.2 ヨウ素吸着量の測定

炭化および賦活処理した試料について、JIS K 1474(1991)を参考にヨウ素吸着量の測定を行った。ヨウ素吸着量は、その値が高いほど、比表面積が高いことを示す。

炭化あるいは賦活処理した試料を乳鉢で均一になるまで粉碎した粉末(0.15g)をガラス容器に入れた。これに 0.05mol/l のヨウ素溶液を 25ml 入れ密封した後、振盪機を用いて200回/分で約4時間振り、試料にヨウ素を吸着させた。吸着後、試料溶液をろ過した。ろ液を 10ml 量り取り、これを 0.1mol/l のチオ硫酸ナトリウム

溶液で滴定した。その滴定量から試料 1g 当りのヨウ素吸着量 (mg/g) を算出した。

2.3.3 比表面積測定

賦活処理した活性炭試料の比表面積を測定した。測定装置は、BELSORP-18Plus (日本ベル株式会社製) および、TriStar3000 (島津—マイクロメリティックス製) で、吸着質は N₂、吸着温度は 77K であった。

2.3.4 脱臭試験

賦活処理した活性炭試料のホルムアルデヒドに対する脱臭試験を行った。一定濃度のホルムアルデヒドを充満させたバックの中に、活性炭試料 0.2g および臭気センサー (ドレーゲル・セイフティージャパン株式会社製) を入れ、その濃度の経時変化を測定した。バックの体積は約 3.5L、測定開始時のガス濃度は約 50ppm とした。

3. 結果および考察

3.1 炭化繭のヨウ素吸着量測定

繭板は、200℃~800℃の温度範囲で、熱処理あるいは炭化処理を行った。得られた試料の炭化 (加熱) 収率は、350℃では 51%、600℃では 37%、800℃では 32%であった (第2報)。各温度で熱処理あるいは炭化処理した繭炭についてヨウ素吸着量の測定を行い、その結果を図 1 に示す。ヨウ素吸着量は、350℃に加熱した場合に最大ピーク (999mg/g) を示した。熱処理温度が 500℃以上の場合には、130mg/g 程度となり、著しく低下した。350℃までは絹タンパク質の分解が進み、分解ガス発生に伴う細孔増加があるためと考えられる。

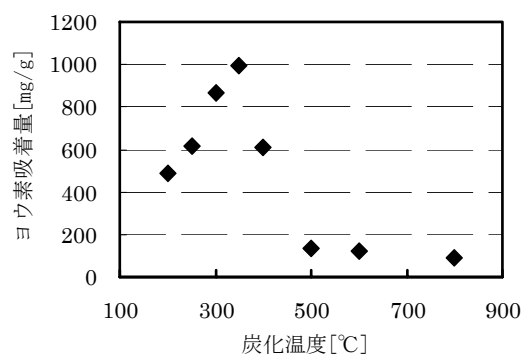


図 1 処理温度とヨウ素吸着量

3.2 賦活処理

繭炭 (350℃熱処理品 Control) をガス賦活あるいは薬剤賦活を 800℃で行った場合の賦活収率を表 1 に示す。賦活を行わないで 800℃に加熱した場合の収率は、50%であった。ガスあるいは薬剤賦活を行った試料の賦活収率は、15~40%程度に低くなった。

表 1 賦活薬剤と賦活収率

賦活薬剤	賦活収率 (%)
control	50
ガ H ₂ O	32
ス CO ₂	29
酸 ZnCl ₂	38
性 KH ₂ PO ₄	28
塩基 K ₂ CO ₃	29
性 NaOH	15

賦活収率を比較すると、塩基性試薬で賦活処理した試料が他の条件で処理した試料と比較して低い。また試料の脆さは、塩基性試薬で賦活した試料の方が顕著であった。絹タンパク質を分解する薬剤を用いたことによると考えられる。これらのことから、繭炭は、塩基性試薬で賦活することによって大きな影響を受けた。

3.3 賦活処理した繭炭のヨウ素吸着量

種々の方法で賦活処理した繭炭についてヨウ素吸着量を測定した。その結果を表 2 に示す。

表 2 賦活薬剤とヨウ素吸着量

賦活薬剤	賦活温度 (°C)	ヨウ素吸着 (mg/g)
control	-	613
-	800	92
ガ H ₂ O	800	36
ス CO ₂	800	166
酸 ZnCl ₂	800	368
性 KH ₂ PO ₄	800	251
塩基 K ₂ CO ₃	800	1763
性 NaOH	800	1877

賦活処理 1時間 市販活性炭 1166mg/g

これらの中では、塩基性試薬で賦活処理した試料のヨウ素吸着性能が約 1800mg/g 前後と大きく、市販の試薬活性炭の値 (1166mg/g) を上

回った。また、その他の試料のヨウ素吸着量は、塩基性試薬で賦活した試料の値の10分の1程度であった。

測定したヨウ素吸着量と表面積との間には相関関係があると考えられている。ガス賦活より薬剤賦活の方が、細孔の発達した活性炭を得る方法として適していると考えられる。

一方、賦活していない試料のヨウ素吸着量は613mg/gであった。このことは、350°Cでの炭化処理条件なので、絹タンパク質は完全に炭化しておらず、ヨウ素は絹タンパク質に吸着したと考えられる。これをさらに800°Cで熱処理することで、ヨウ素吸着量は92mg/gとなった。これは絹タンパク質の炭化が進み、ヨウ素の吸着部位が減少したと考えることができる。このヨウ素吸着量と比較すると、賦活薬剤H₂Oを除いてヨウ素吸着量が大きな値であることから、賦活薬剤の効果は見られた。

3.4 活性炭のSEM観察

種々の賦活剤によって賦活処理した試料表面のSEM写真を写真1~8に示す。これらの写真から、賦活剤の違いによって表面状態に大きな差があることが分かる。

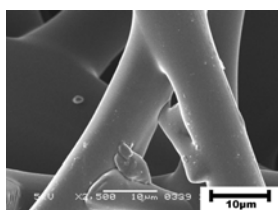


図2 350°C (窒素中 Control)

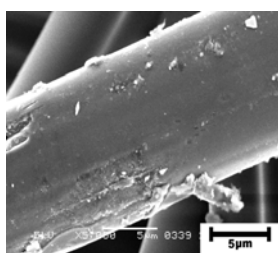


図3 800°C炭化 (窒素中)

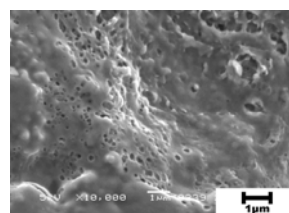


図4 賦活 (800°C H₂O)

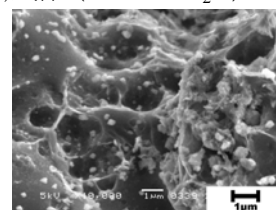


図5 賦活(800°C CO₂)

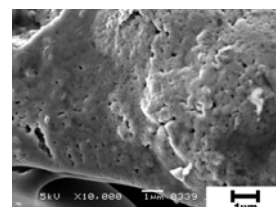


図6 賦活(800°C ZnCl₂)

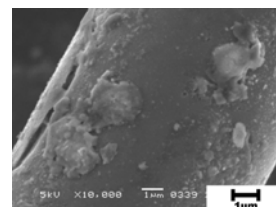


図7 賦活(800°C KH₂PO₄)

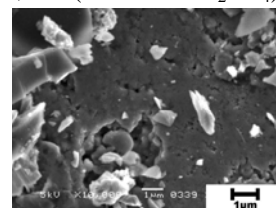


図8 賦活(800°C K₂CO₃)

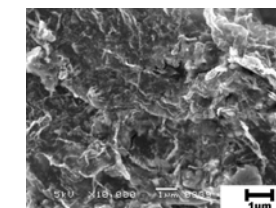


図9 賦活(800°C NaOH)

繭を原料とする活性炭の調製

350°Cで熱処理した試料(図2)と、これをさらに800°Cで炭化した試料(図3)とを比較すると、フィラメント表面には大きな変化が見られなかった。水蒸気賦活した試料(図4)では、表面に変化が見られ、0.2 μm程度の細孔を観察することができる。二酸化炭素賦活試料(図5)では、表面にクレター状の孔を観察することができる。酸性薬剤で賦活を行った試料(図6、図7)では、表面に微細な孔を観察することができる。塩基性薬剤で賦活を行った試料(図8、図9)では、フィラメント表面が著しく変化している。二酸化炭素賦活試料表面のクレター状の孔と比較すると、塩基性薬剤賦活試料で観察されるクレター状孔内には、さらに細かな凹部を認めることができる。

活性炭の性能を向上させるためには、賦活剤を用いて表面に無数の小さな孔(細孔および微細孔)を形成することである。賦活方法には、ガス賦活、薬剤賦活などがある。ガス賦活は、加熱した炭素材に水蒸気、二酸化炭素および空気を送り込むことで、孔を形成する。薬剤賦活は、炭素材に賦活溶液をしみこませ、加熱することで孔をつくる。ガス賦活では、気相と固相との界面反応で、二酸化炭素あるいは一酸化炭素が形成され孔ができる。薬剤賦活は、賦活剤と炭素との反応で表面積が増大する(石川、1980)。本研究でも、ガスおよび薬剤によって、孔が形成された。しかし、孔の形成状況は、賦活方法によって異なった。これは繭炭自体に含まれる窒素に関係していると考えている。

賦活処理によって、試料は、高い比表面積をもつようになる。走査電子顕微鏡観察の結果から、炭酸カリウムや水酸化ナトリウムのような塩基性薬剤は、微細な孔を開ける効果があり、結果として賦活効果を与えることが分かった。

3.5 賦活繭炭の洗浄処理

塩基性水溶液で賦活処理した試料の表面には、賦活薬剤が付着していたので、水で洗浄して取り除くことが必要である。しかし、純水や熱水では、十分に洗浄することはできなかった。このため、塩酸や硫酸や酢酸のような酸性水溶液で洗浄することを検討した。

その結果、洗浄後の賦活済み活性炭の表面を

走査電子顕微鏡で観察(図10)すると、表面に付着していた炭酸カリウムや水酸化ナトリウムは、溶解し除去されたことが確認できた。酸洗浄後の飼料重量は減少し、熱処理前の繭板重量と比較する収率は約30%であった。

また、酸洗浄により水洗浄では除去できずに表面に付着していた炭酸カリウムが取り除かれたため、試料の比表面積が増加したと考えられる。事実、塩酸洗浄前のヨウ素吸着量は、1763mg/gであったが、塩酸洗浄後には2024mg/gに増大した。

3.6 比表面積の測定

比表面積の測定結果を表3に示す。塩基性試

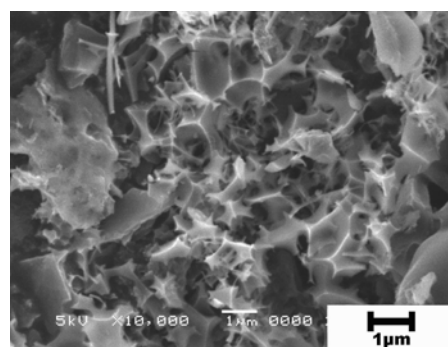


図10 賦活(800°C K₂CO₃)のHCl洗浄物

薬で賦活した試料の比表面積は、約2100m²/gであり、Control、酸性薬剤賦活試料と比較して著しく大きかった。これはヨウ素吸着性能測定の結果と同様の傾向であった。市販活性炭の表面積は、通常1000m²/g程度(今回用いた試料は800~1100m²/g)である。従って、繭炭は、塩基性試薬で賦活処理することによって、市販活性炭以上の比表面積をもった活性炭が調製できると言える。

表3 比表面積

賦活薬剤	比表面積 (m ² /g)
control	2.8
酸性 KH ₂ PO ₄	3.5
塩基 K ₂ CO ₃	2186
性 NaOH	2000

3.7 脱臭試験

賦活処理した活性炭試料の、ホルムアルデヒ

ドに対する脱臭試験を行い、その結果を図 11 に示す。塩基性試薬で賦活処理した試料の場合、実験開始 50 分で飽和し、その際のホルムアルデヒド濃度は約 20ppm であった。市販活性炭及び 350℃炭化試料と比較すると、ホルムアルデヒドの吸着量が大きいことが分かる。市販活性炭のホルムアルデヒド濃度は約 30ppm で平衡に達していることから、塩基性試薬処理試料のホルムアルデヒド吸着量は市販活性炭の約 1.5 倍であった。比表面積は約 2 倍であったが、比表面積は窒素ガスで測定していることから、吸着分子の大きさの差によると考えられるが詳細な検討が必要である。

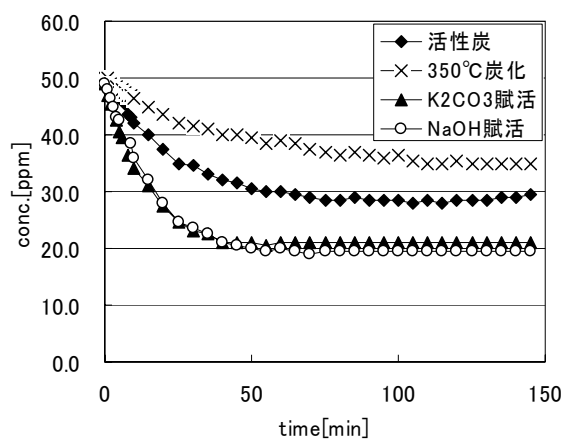


図 11 ホルムアルデヒド脱臭試験結果

この実験結果からも、繭を原料として調製した活性炭は、市販活性炭以上のガス吸着及び脱臭性能を備えることが分かった。

4. 結論

平面繭を複数枚積層し、加熱プレスすることで繭板を作製した。作製した繭板は、窒素雰囲気下で炭化することにより、板状の形状を保持したまま繭炭になった。さらに、種々の賦活剤を用いて 800℃に加熱することで、比表面積を増やすことができた。特に塩基性試薬（炭酸カリウム）を用い 800℃に加熱した場合には、最も大きな比表面積 (2186mm²/g) を示した。

これまでの実験範囲内では、賦活収率が大きいこと、ヨウ素吸着性能に優れること、比表面積が大きいことから、炭酸カリウムが賦活剤と

して優れていることが分かった。

さらに活性炭の調製条件を検討することによって、ヨウ素吸着量を高くするとともに、比表面積や細孔径の測定および細孔径の分布や制御も検討し、より高性能の活性炭の調製方法を開発することが必要である。この点に関しては今後詳細に検討する。

謝 辞

本研究は、独立行政法人 科学技術振興機構 群馬県地域結集型研究開発プログラム、環境に調和した地域産業創出プロジェクトの一環として実施された。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- Abdelaziz Bacaoui, et al. (2002) : Experimental Design To Optimize Preparation of Activated Carbons for Use in Water Treatment, Environ. Sci. Technol., Vol.36, pp.3844-3849.
- 石川敏功、長沖通(1980)、新・炭素工業 pp.351-354、近代編集社、東京都。
- Mingbo Wu, et al., (2004), Preparation and characterization of porous carbons from PAN-based preoxidized cloth by KOH activation, Carbon, Vol.42, pp.205-210.
- Mingbo Wu et al., (2005) : Preparation of porous Carbons from Petroleum Coke by Different Activation Methods, Fuel, Vol.84, pp.1992-1997.