

氏 名	なか がわ きゅう や 中 川 究 也
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2294 号
学位授与の日付	平成 15 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工学研究科化学工学専攻
学位論文題目	Studies on Mesoporous Activated Carbons from Solid Wastes by Novel Pre-Treatment Method for Steam-Activation (新規水蒸気賦活前処理法を用いて固体廃棄物から作製したメソ細孔性活性炭に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教授 田 門 肇 教授 前 一 廣 教授 三 浦 孝 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はメソ細孔性活性炭の新規作製法を確立するために、水蒸気賦活前処理法を新たに提案するとともに、本法の有用性の確認、本法を用いた固体廃棄物からのメソ細孔性活性炭の作製、及びその特性評価に関する研究をまとめたものである。本編は 2 部、10 章より構成されており、第 1 部において新規水蒸気賦活前処理法の提案と検討、第 2 部において種々の固体廃棄物を原料として本法によってメソ細孔性活性炭の作製、及び特性評価を行った結果をまとめている。

第 1 章は第 1 部の序論である。新規水蒸気賦活前処理法の提案に先立ち、活性炭製造の工業的背景、一般的な活性炭の作製法、活性炭の最も重要な特性の一つである細孔構造の形成に関する既往の研究紹介、及び活性炭の細孔構造制御の可能性を示唆する先行研究を紹介している。また、近年のメソ細孔性活性炭に対する工業的関心を述べるとともに、第 1 部における研究の目的及び検討事項をまとめている。

第 2 章において筆者は新規水蒸気賦活前処理法を提案している。すなわち活性炭原料に対し金属塩を混合させ炭化を行い、得られた炭化物の酸処理を行うものである。ポリエチレンテレフタレート (PET) 及びノボラック型フェノール樹脂から本前処理と水蒸気賦活を用いて作製した活性炭と従来法により作製した活性炭を比較することにより、メソ細孔性活性炭作製法としての本法の有用性を示している。炭化時に混合された金属塩が酸処理によって全て溶出していること、前処理を用いても賦活反応性に大きな差異がないこと、前処理によって炭化物の表面性状が大きく異なること、熱硬化性のノボラック樹脂を原料に用いた場合には本法による新たな細孔特性の向上が見られないことなどから、賦活時のメソ細孔生成に有利な炭化物構造が水蒸気賦活の前処理によって形成されていることを示唆している。

第 3 章においては PET を活性炭原料として様々な金属塩を用いて、本研究で提案している水蒸気賦活前処理法によって活性炭を作製し、それらの細孔形成過程について検討している。種々の金属塩の混合はメソ細孔形成を促進するだけでなく、マイクロ領域における細孔形成にも影響を与えることが種々のガス吸着特性の検討により確認されている。同時に、前処理を経て作製した活性炭はいずれも市販活性炭よりも著しく大きなブタン吸着能を示すことから、これらの活性炭をキャニスター等へ適用できる可能性が得られている。

第 4 章においては、合成条件 (フェノール・ホルムアルデヒド比 = F/P) の異なる 3 種のノボラック型フェノール樹脂を原料として活性炭を作製し、それらの細孔特性及び細孔形成過程について検討している。作製した活性炭の細孔特性は F/P に大きく依存するものであり、本水蒸気賦活前処理法によるメソ細孔の向上効果も同様に F/P に大きく依存していることが示されている。また、種々のガス吸着特性の検討により、本法はマイクロ領域における細孔形成にも影響を与え、さらにその細孔形成は F/P に依存していることを明らかにしている。ノボラック型フェノール樹脂の合成条件と賦活前処理を組み合わせることによって様々な細孔分布を有する活性炭が作製可能であることが示されている。

第 5 章は第 2 部の序論である。第 2 部においては第 1 部において提案された新規水蒸気賦活前処理法を用いて種々の固体廃棄物を原料としたメソ細孔性活性炭の作製を行い、それらの活性炭の特性評価を行っている。本章においては廃棄物を原

料とした活性炭製造に関する既往の研究を紹介し、第2部における研究の目的及び検討事項をまとめている。

第6章ではゴミ固形燃料（RDF）、第7章ではコーヒー豆抽出残渣、第8章では廃タイヤ、第9章では乳酸発酵残渣をそれぞれ原料として活性炭の作製を行った結果をまとめている。各章において、従来法により作製した活性炭と本水蒸気賦活前処理法を用いて作製した活性炭の細孔特性を比較している。ゴミ固形燃料（RDF）、コーヒー豆抽出残渣、廃タイヤに本法を適用すればメソ細孔性の高い活性炭を作製できることを見出している。一方、乳酸発酵残渣を活性炭原料とした場合、本法を経ることでマイクロ細孔が発達することが確認されている。

第10章においては固体廃棄物から作製した活性炭を液相吸着に適用し、実用活性炭としての使用可能性が探られている。液相におけるフェノールと、分子量の大きい染料 Black5 の吸着特性を検討した結果、水蒸気賦活前処理法によって PET 廃材、廃タイヤから作製した非常に大きなメソ細孔容積を有する活性炭は優れたフェノール及び Black5 吸着能をもち、特に Black5 吸着能は水処理用市販活性炭の吸着能を凌駕することが確認されている。また、RDF、乳酸発酵残渣より賦活前処理を経て作製した活性炭はいずれも市販活性炭と比較して遜色のないフェノール及び Black5 吸着能を有していることが示されている。本章における検討の結果、固体廃棄物から作製した活性炭は実用活性炭として使用できる可能性が示唆されており、特に本水蒸気賦活前処理法によって作製された活性炭はメソ細孔を多くもつために巨大分子の吸着に適していることが実証されている。

第11章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、メソ細孔性活性炭の新規作製法を確立するために、水蒸気賦活前処理法を新たに提案し、本法の有用性の検証、ならびに本法を用いた固体廃棄物からのメソ細孔性活性炭の作製及びその特性評価に関する一連の研究をまとめたものであり、得られた主な成果は以下のとおりである。

1. 従来の水蒸気賦活法によっては主としてマイクロ細孔を有する活性炭が得られるポリエチレンテレフタレート（PET）及びフェノール樹脂を活性炭原料とし、原料に金属塩を混合させ炭化を行い、得られた炭化物の酸処理によって金属塩を溶出させるという水蒸気賦活前処理法を新たに提案し、メソ細孔性の高い活性炭の作製に成功した。
2. PET を原料として作製した活性炭における種々のプローブ分子を用いた吸着実験により、本法がメソ細孔の形成のみならずマイクロ細孔の形成にも影響を与えることを確認した。その結果、作製活性炭はマイクロ領域での細孔が市販活性炭より発達しており、著しく大きなブタン吸着能を示すことからキャニスター等へ利用できる可能性を示した。
3. フェノール・ホルムアルデヒド比（F/P）を変えて熱可塑性が異なるフェノール樹脂を合成し、それらを原料として活性炭を作製した結果、活性炭の細孔特性は F/P に大きく依存することがわかった。さらに、フェノール樹脂の合成条件と本法を組み合わせることにより、様々な細孔分布を有する活性炭が作製できることを実証した。
4. 種々の固体廃棄物を原料として活性炭を作製したところ、ゴミ固形燃料（RDF）、コーヒー豆抽出残渣、廃タイヤに本法を適用すればメソ細孔性の高い活性炭を作製できることを見出した。
5. 固体廃棄物から作製した活性炭の液相におけるフェノール及び染料（Black5）の吸着特性を検討した結果、特に本法によって作製したメソ細孔性活性炭は巨大分子の吸着に適していることを明らかにした。

以上要するに、本論文は、メソ細孔性活性炭の新規作製法の確立を目的として、水蒸気賦活前処理法を新たに提案するとともに、合成樹脂と固体廃棄物を用いてその有用性を実証したものである。これらの結果は、活性炭の細孔制御と固体廃棄物の有効利用に有益な知見を提供するものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成15年2月24日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。