

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3663682号

(P3663682)

(45) 発行日 平成17年6月22日(2005.6.22)

(24) 登録日 平成17年4月8日(2005.4.8)

(51) Int.Cl.⁷

C O 1 B 31/14

B O 1 J 2/28

F I

C O 1 B 31/14

B O 1 J 2/28

請求項の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平7-221965	(73) 特許権者	000005968
(22) 出願日	平成7年8月30日(1995.8.30)		三菱化学株式会社
(65) 公開番号	特開平9-67113		東京都港区芝五丁目33番8号
(43) 公開日	平成9年3月11日(1997.3.11)	(74) 代理人	100103997
審査請求日	平成13年7月4日(2001.7.4)		弁理士 長谷川 暁司
		(72) 発明者	鈴木 光雄
			神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
			地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(72) 発明者	相京 浩幸
			神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
			地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		審査官	宮澤 尚之
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 造粒活性炭の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

原料炭を微粉碎し、粘結剤と混練し、造粒し、硬化炭化し、賦活して造粒活性炭を製造する方法において、造粒前の原料炭に、二酸化チタンを添加することを特徴とする造粒活性炭の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、造粒活性炭およびその製造方法に係るものである。

本発明により製造される造粒活性炭は、二酸化チタンの活性炭粒への固定化という観点において極めて優れており、活性炭の細孔を埋めることなく、表面に二酸化チタンが存在するものである。また、本発明により製造される活性炭は、紫外線や太陽光照射下において、水中あるいは気相中有害物質の除去能を大幅に向上させたもので、かかる活性炭は、上水処理、下水処理、廃液処理、廃気ガス処理、悪臭除去等に好適に使用される。

【0002】

活性炭は、高比表面積であるため、優れた吸着能を有しており、水中あるいは気相中有害物質を吸着除去するのに用いられている。

近年、生活排水や産業排水による水質汚染や海洋汚染、大気汚染などが地球的規模で広がっている。合成洗剤などを含む生活排水による湖・河川の富栄養化、ハイテク産業やクリーニング店で使われている有機溶剤による地下水や水源の汚染、ゴルフ場で使用される農

10

20

薬の流出による水質の汚染、などがその代表例である。

【 0 0 0 3 】

現在、広く行われている排水処理法は、ほとんどは活性汚泥法であるが、微生物を用いるため、温度、pH、ガス雰囲気、毒性などの条件が厳しく、しかも上述の農薬や有機溶剤（ハロゲン化合物を含む）、界面活性剤などを分解、除去しにくく、それらに対して無力であるという欠点をもっている。このような生物学的に難分解性の有機物の処理法としては、塩素処理法、オゾン処理法、焼却処理法、活性炭吸着法などがある。塩素処理法は、過剰注入による残留塩素、あるいは、被処理水中に含まれる有機物と反応して発癌性を持つトリハロメタンに代表される有機ハロゲン化合物を生成するなどの問題がある。また、最近、浄水場等において、高度浄水処理法として、オゾン処理が脚光を浴びているが、設備費、運転費がともに高価であるという問題がある。焼却処理法は、希薄溶液の場合には現実的でない。活性炭吸着法は、非常に有効な方法ではあるが、有機ハロゲン化合物の吸着除去能が若干劣り、水中の有害物質全てに対して有効というわけではなかった。

10

【 0 0 0 4 】

大気汚染や悪臭物質等の気相中有害物質の除去においても、活性炭の吸着除去は有効である。一般に、気相中の汚染成分を対象とする吸着技術は、水蒸気や炭酸ガスの共存下で低濃度ガスに対して有効なものでなければならない。活性炭は、そのような条件下で多種類の有機、無機化合物に対して使用される。気相用活性炭は、特に大きい比表面積と小孔径の細孔構造を持ち、低濃度ガスに対する吸着親和性が大きい。また、その表面が疎水性であるために水蒸気に対する吸着親和性が小さく、気相中に混在する有害ガスや臭気物質、特に有機化合物を効率良く除去することができる。しかし、吸着親和性が弱いガスもあり、活性炭の吸着除去能は、全てにおいて万能というわけではなかった。

20

【 0 0 0 5 】

一方、二酸化チタンの結晶を光電極とする半導体光電極を用いて、光エネルギーを直接的に水の分解に利用できることが、1969年に発見されて以来（本多・藤嶋効果）、二酸化チタンに代表される光触媒は、光エネルギーを化学エネルギーへ変換する有力な手段になり得るものとして、世界的に様々な分野で研究開発が活発に進められている。このような反応は光触媒反応と称され、光の助けにより進む触媒反応であり、その反応系に触媒が共在し、それだけでは反応が進まないが、光の照射によって反応が促進されるものと定義されている。この光触媒反応は通常の触媒反応や光化学反応と深い関わりを有する反面、それらの反応と際だった相違を有するものである。通常の触媒はその駆動力が熱であり、触媒の存在によって反応系が生成系へ移行する速度が変化する。したがって、触媒の役割は、その系の温度、圧力などで規定される平衡状態への到達速度を制御するものであり、達成される反応は熱力学的に進行可能な反応に限定される。これに対して、光化学反応は、反応系に光が吸収され、物質の電子状態や化学結合性に変化が生じることによって、生成系に変化するものであり、通常の触媒反応のような熱反応では起こすことのできない反応を実現できる。

30

【 0 0 0 6 】

一方、光触媒反応は、光を吸収して電子的励起状態に置かれた触媒が反応系に作用することにより触媒表面でのみ反応が進行するものである。この触媒の電子的励起状態は、光化学反応における励起種と同様、電子の温度だけが極めて高くなった非平衡の状態に相当するもので、その結果、熱力学的には反応が不可能である温和な条件下であっても反応が進行する。これは、通常の触媒反応で知られている「触媒は化学反応の平衡を変えない」という大原則が光触媒反応では成り立たない場合のあることを意味しており、光触媒反応の重要な特徴となっている。この光触媒反応は、（１）半導体が光を吸収し、励起して電子・正孔対を生じる光励起過程と、（２）生成した電子および正孔が、半導体粒子内電位勾配や拡散により各々表面に移動する電荷分離と移動の過程、（３）表面に移動した正孔および電子が触媒に吸着した基質と電子移動を起こし、各々酸化還元反応を行う表面反応過程に分かれる。

40

【 0 0 0 7 】

50

【発明が解決しようとする課題】

これらの知見に基づき、本発明者らは、先に特願平 7 - 0 3 7 7 5 8 として、光触媒能を有する二酸化チタンを表面に適度に存在させた活性炭を提案している。

さらに、特願平 7 - 1 8 7 9 5 4 として、二酸化チタンの活性炭表面への固定化技術として、石炭系活性炭の製造方法を提案している。

しかしながら、原料炭が石炭に限られるといった問題や活性炭の形状の制御等に制限があり、さらに、工業的に適用範囲の広い、用途に応じ最適な原料が選べ、原料炭に制限のない、活性炭の形状制御が容易な製造方法が求められていた。

【0008】

そこで、本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、原料炭を微粉碎し、粘結剤と混練し、造粒し、硬化炭化し、賦活する造粒活性炭の製造方法において、造粒前の原料炭に、二酸化チタンを添加して製造することにより、驚くべきことに TiO_2 にとって、炭化という極めて強還元雰囲気に入れ、更に、賦活工程で水蒸気賦活 (H_2 が発生し、更に周囲に炭素が存在) 等を行っても、 $Ti_{n+1}O_{2n+1}$ 等の副生成物を生じることなく、光触媒作用のあるアナターゼ型やルチル型 TiO_2 として存在し、しかも、原料炭としても、ヤシ殻炭、コークス、木炭、石炭等から任意のものが選べ、活性炭の形状も自由に制御できることを見い出した。また、更に、かかる方法によれば、活性炭の細孔を埋めることなく表面に二酸化チタンが存在し、しかも、活性炭粒に二酸化チタンがしっかりと固定化され、二酸化チタンの離散が極めて少ない組織とすることができることを見い出し本発明に到達した。

【0009】

即ち、本発明は、原料炭を微粉碎し、粘結剤と混練し、造粒し、硬化炭化し、賦活して造粒活性炭を製造する方法において、造粒前の原料炭に、二酸化チタンを添加することを特徴とする造粒活性炭の製造方法、に存する。

【0010】**【発明の実施の形態】**

以下、本発明を詳細に説明する。

まず、本発明で用いられる原料炭としては、たとえば、ヤシ殻炭、コークス、木炭、石炭等があり、基本的に原料の制約はない。原料炭を微粉碎するが、その粒度としては、 $100\mu m$ 以下が好ましく、更に好ましくは、 $75\mu m$ 以下である。この微粉碎炭に、粘結剤と二酸化チタンとを加え、加熱混練し、ペレタイザー、コンパクターや射出プレス等の造粒機で造粒する。

本発明で用いられる粘結剤としては、特に限定されないが、硬化炭化工程において、空气中 $150 \sim 300^\circ C$ で硬化するものが好ましく、そして $900^\circ C$ 以下の温度で炭化されるものが好ましい。具体的には、コールタール、ピッチ、糖密、樹液、デンプン、熱硬化性樹脂などが挙げられる。

【0011】

本発明で使用される二酸化チタンとしては、ルチル型でも、アナターゼ型でも良く、その結晶形は問わない。また、粒子径についても、造粒時に支障をきたさなければ、特に制限するものではないが、通常 $10\mu m$ 以下が好ましい。

最終的な活性炭と二酸化チタンの割合は、賦活の程度により異なるため、規定はできない。原料炭への二酸化チタンの混入量は特に制限するものではないが、造粒性を損ねない程度が好ましく、微粉碎炭に対し大まかに 40 重量% 以下、更に好ましく 30 重量% 以下が適当である。粘結剤の配合割合は、微粉碎炭と二酸化チタンの総重量に対し、35 ~ 60 重量% 程度が好適である。

【0012】

造粒した成形物を粘結剤の不融化温度にもよるが、空气中で $150 \sim 300^\circ C$ で硬化後、 $600 \sim 900^\circ C$ 程度に加熱乾留して炭素質有機物を分解炭化する。続いて、水蒸気の存在下で加熱し、賦活を行う。この賦活時の温度は、炭化時の温度より高い温度であれば良く、好ましくは、 $900 \sim 1100^\circ C$ である。

【0013】

このような本発明の製造方法により、二酸化チタンを活性炭粒中に強固に固定化でき、形状の制御も容易であり、原料炭の制約がなく、しかも光触媒能を有する二酸化チタンを容易かつ確実に活性炭粒の表面に存在させることができる。こうして得られる本発明の活性炭は、従来使用されている活性炭と同様に使用でき、流動床、固定床等の使用法を問わない。このため従来の装置がそのまま使用可能であり、装置を大型化する必要もない。

【0014】

さらに、本発明の活性炭を紫外線や太陽光照射下で使用するにより、水中あるいは気相中の有害物質の除去は、活性炭のみによる吸着除去に比べ、二酸化チタンの光触媒反応による分解除去が加わるため、その除去能は飛躍的に増加することになる。特に、活性炭では従来、吸着除去が難しかった有機ハロゲン化合物、臭気物質などが多く含まれる被処理水あるいは被処理ガスなどにも好適に使用される。また、活性炭に藻が生えにくくなることや、活性炭の再生までの時間がより長くなること等の長所があるため、装置の維持・管理が今まで以上に容易になる。

10

【0015】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、下記実施例により限定されるものではない。

【0016】

(実施例1)

ヤシ殻炭90gを振動式の粉碎機にて45 μ m以下程度に粉碎し、石原産業(株)製二酸化チタン(アナターゼ MC-50)10gと混合し、更に粘結剤として、ピッチ45gを加え、加熱混練し、ディスクペッター(不二パウダル社製)で1mm ϕ ×3mmの円柱状に造粒した。造粒後の成形体を空气中200℃で不融化处理を行い、硬化させた。続いて、N25リットル/min気流中750℃にて炭化を行い、水蒸気50vol%を含む窒素ガスを1リットル/minで導入した1000℃のキルン内で2時間賦活を行った。カルロエルバ社製(ソーブトマチック2100)の窒素吸着装置でBET法により測定したところ、比表面積は1130m²/gであった。得られた試料のX線回折測定を行ったところ、炭素と二酸化チタン(アナターゼとルチル)のみであり、副生成物は検出されなかった。二酸化チタンの固形分濃度は、ICP発光分光分析より求めたところ、7wt%であった。

20

30

【0017】

こうして得られた活性炭0.2gをクロロホルム25ppmの原水130mlに入れ、石英製の容器にて、25℃の恒温振とう機で、振とうしながら、140Wの紫外線ランプ照射下で、クロロホルム除去テストを行った。2時間後、ヘッドスペース法でクロロホルム濃度の測定を行ったところ、4.3ppmに減少していた。

【0018】

(比較例1)

実施例1で、紫外線ランプを照射しない以外は同様にして、クロロホルム除去テストを行ったところ、2時間後のクロロホルム濃度は7.5ppmであった。これより、光触媒能を付与した活性炭の光触媒機能が失われていないために、その除去能が優れていることが良くわかる。

40

【0019】

【発明の効果】

本発明の活性炭は、水中あるいは気相中有害物質の除去能を大幅に向上することができ、多大な工業的利益を提供するものである。また、本発明の製造方法は、かかる活性炭を効率よく容易に製造できる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平06-170220(JP,A)
特開昭55-071614(JP,A)
特開平04-338107(JP,A)
特開平08-332378(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C01B 31/00-31/36
C01G 1/00-23/08
C02F 1/28
B01D 53/34-53/36
B01J 20/00-38/74
JICSTファイル(JOIS)