塩素化ピッチを原料とする炭素材の製法と性質^{*1,*2}

(昭和45年5月9日受理)

大谷 杉郎・大谷 朝男・長島 孝司^{*3}

ピッチカーボンをつくる上でもっとも重要な工程であるピッチの前処理の一つとして塩素化について総括的な検討をおこなった。窒素を吹き込んで乾留したコールタールピッチを粉砕し、流動床方式によって150, 200, 250°Cの各温度で塩素ガスを用いて処理した。また大型試験管を用いて原料コールタールピッチを400°Cで塩素ガスを吹き込みながら乾留した試料も作成した。これらの塩素化ピッチを100メッシュ以下に粉砕した後、直径20mm、厚さ3~4mmの円板に成形し、窒素気流中で2800°C以下の種々の温度で焼成した。

塩素化の方法、特に塩素ガスで乾留する方法は次のような利点をもつことがあきらかとなった。(1)工程が簡単である。(2)ピッチの軟化点を上げる効果が大い。(3)えられるピッチカーボンの諸性質を広範に変えられる。

一般に塩素化ピッチの軟化点が低い程、えられるピッチカーボンは高密度、高硬度となった。2800°Cで焼成した試料の諸性質の範囲はショア硬度20~95、見掛け比重1.62~2.11g/ml、見掛け孔率15~42%などであった。またそれらの黒鉛化性も難黒鉛化性から易黒鉛化性のものまでえられた。

1 緒 言

著者らはピッチに適当な処理をほどこしたものの(変質ピッチ)を用いてピッチカーボンと称する新しい炭素材をつくり、これに関して一連の研究をおこなっている。ピッチの前処理方法には幾多の方法が考えられるが¹⁾、これまで主として検討してきたオゾン酸化²⁾や、空気吹き込み乾留³⁾による方法は工程が煩雑であったり、諸性質の制御のむずかしさなどの欠点があり、これに代るべき方法の開発が望まれてきた。以前、著者らは塩素化について若干報告したが、その中でこの方法の工程が簡単であることを強調した。

そこで今回は塩素化をとり上げ、この方法の利点、処理条件とえられたピッチカーボンの諸性質との関係などを中心に総括的な検討をおこなったので、その結果を報告する。

2 実 験

ピッチカーボンの製造方法を図1に示す。原料のコールタールピッチは以前から用いている川鉄の中ピッチである²⁾。以前報告した塩素化の方法¹⁾は大型試験管中にピッチを入れ、これに塩素ガスを吹き込みながら乾留するだけのものなので、ピッチが流動している間は吹き込むガスによってかくはんがおこなわれ、均質な塩素処理をすることができるが、反応が進行してピッチの粘度が増してくると、かくはんされなくなり、したがって塩素ガスと接触している部分のピッチだけしか塩素化されないため、均質な塩素化ピッチをうるのが困難であった。

今回の実験では、塩素化条件とえられたピッチカーボンの諸性質との関係を検討するため、均質な塩素化ピッチをつくることに努め、その結果、図2に示した流動床方式を採用したわけである。なお本報で述べる均質とは粒子をマクロ的にみた場合、すなわち

各粒子相互の状態が同じであることを意味しており、個々の粒子をミクロ的にみれば、粒子表面は内部よりもより塩素化されるために、必ずしも均質とはいえない。

さて、この方法は粉末状のピッチを入れた反応容器を回転させ

図1 炭素材の製法

図2 流動床式塩素化装置

*1 この報文を「変質ピッチを原料とする炭素材(第5報)」とする。

*2 前報(第4報)、大谷杉郎、大谷朝男、工化、73、493(1970)。

*3 Sugio OTANI, Asao OYA, Takashi NAGASHIMA 群馬大学工学部合成化学科：群馬県桐生市天神町。

1) 大谷(杉)、久保田、大谷(朝)、小板橋、炭素、52、13(1968)。

2) 大谷(杉)、大谷(朝)、深堀、工化、72、317(1969)。

3) 大谷(杉)、大谷(朝)、中川、深堀、工化、72、323(1969)。

ることによってかくはんし、均質な処理をおこなおうとするものである。しかしこの方法でも加熱中にピッチが軟化溶解すれば容器の壁に付着してかくはんがおこなわれなくなり、均質な塩素化は困難となった。そこで軟化溶解を防止するため、あらかじめ乾留することによって軟化点を上げたピッチを使用した。乾留は前報²⁾で述べた装置を用い、窒素ガスを吹き込みながら 460°C で 90 分および 500°C で 60 分の 2 種をおこなった。前者は若干コークス化していたが、後者はほとんどコークス化していた。流動床方式による塩素化条件は 100 メッシュ以下に粉碎した乾留ピッチ 150 g につき塩素流量約 0.4 l/min、昇温速度 1~2°C/min であり、500°C で乾留したピッチは 250, 200, 150°C でそれぞれ 30 分間保持した 3 種の試料を作成した。一方、460°C で乾留したピッチはそのまま前と同じ条件で塩素化すると、190°C 付近で若干軟化するため、均質な塩素化ピッチがえられなくなった。そこで一つは 190°C まで加熱塩素化し、ピッチが軟化した直後に塩素化を止め、取り出してから再び 100 メッシュ以下に粉碎し、さらにもう一度 200°C まで加熱塩素化して均質な塩素化ピッチを作成した。このため表 1 には塩素化 190°C, 200°C と二つの温度が記してある。他の一つは軟化したままの状態 で 200°C まで加熱塩素化したため不均質となった。なお 460°C 乾留ピッチの塩素化の場合は最高温度での保持はおこなわなかった。この他に以前報告した方法¹⁾で塩素化した試料も作成した。すなわち大型試験管を用いて原料のコールドタルピッチに塩素ガスを吹き込みながら乾留し、400°C で 10 分間保持した。

以上のようにしてえられた塩素化ピッチをいずれも 100 メッシュ以下に粉碎し、400 kg/cm² の圧力で直径 20 mm、厚さ 3~4 mm の円板に成形した。焼成は窒素気流中でおこない、処理温度は 600~2800°C 間の種々の温度で、各処理温度での保持時間はいずれも 10 分間とした。またその際の昇温速度は 1000°C までは 5°C/min、それ以上は約 20°C/min であった。使用した電気炉は既報²⁾のものと同じである。以後こうしてつくられた試料の番号を図 1 のように示し、その下の各記号で表示することにする。

塩素処理中に発生した塩化水素は水で捕集し、カセイソーダを用いて定量した。焼成後の試料の諸性質、すなわち重量減少、径収縮率、見掛真比重、見掛有孔率、ショアー硬度、顕微鏡による内部組織の観察、および X 線パラメーターの測定はすべて前報²⁾と同じ方法によった。

3 結 果

3.1 塩素化によるピッチの重量増加と塩化水素の発生量

塩素化によるピッチの重量増加および発生した塩化水素の量と処理温度の関係を図 3 に示した。処理後ピッチが増量するのは塩素ガスによって置換または付加反応がおこなわれたためで、塩化水素が発生するのはピッチと塩素との間の置換反応またはピッチ中に導入された塩素がピッチ中の水素を引き抜いて離脱するためである。処理温度との関係をみると 150~200°C までは重量、塩化水素発生量ともに増大しているのに、200~250°C 間では塩化水素の発生量が引きつづいて増大しているのにたいし、重量増加がみられない。このことから 200°C 以上になると、一度ピッチ中に導入された塩素が再び塩化水素として抜け出ることがわかる。成形後の焼成において、ピッチ中に導入した塩素によって水素引き抜き反応をおこなわせ、架橋結合をつくって炭素材の性質、特に

図 3 塩素化の影響

○: A-1, ●: A-2, ●: A-3, ■: B-2

密度や硬度の向上をはかろうとすれば、原料変質ピッチはほぼ 200°C 程度であらかじめ塩素化しておけばよいことがわかる。また図 3 中には B-2 も示されているが、これからみると乾留条件が異っても重量増加や塩化水素発生量にはあまり大きな影響は認められない。なお処理の間、塩素ガスを流しつつけたために、幾分低留分がガスとともに除去されたが、その量は極くわずかであり、重量増加にたいする補正はおこなわなかった。

さて、えられた変質ピッチについて前報²⁾で述べた針入度法に準ずる方法で軟化点の測定を試みたが、いづれも測定可能な温度範囲以上であった。しかし何らかの方法で軟化点の測定が可能であるにすれば、焼成後の成形物の形状変化の度合や、焼結状態などからみて、 $B-2 \leq C-1 \leq B-1 \ll A-3 < A-2 < A-1$ の順に高くなっているものとおもわれる。

3.2 重量減少と径収縮率

図 4 に焼成温度による重量減少の変化を示す。いずれの試料も似た傾向を示し、800°C までの減量が特に著しく、ほぼ 1600°C で一定値に達している。またその減少量は塩素化時の重量増加とよく対応している。例えば 2800°C で焼成したものについてみれば、A-1 における塩素化時の 24% の増量にたいし 27% の減量、A-3 は 40% の増量で 42% の減量、また B-2 は 33% の増量で 34% の減量などである。これは減量の主要な因子が塩素化時

図 4 熱処理温度による重量減少の変化

○: A-1, ●: A-2, ●: A-3, □: B-1, ■: B-2, △: C-1

に導入された塩素であることを示している。C-1 は重量増加はみられなかった。したがって焼成時の減量が著しく少ないのは塩素化温度が 400°C と高かったために、一度導入された塩素がすでに塩素化の段階でかなり抜けてしまったためと考えられる。

一方、径収縮率はこれまで重量減少と比例的な関係にあった^{2,3)}。本実験では図 5 に示すように、C-1 はそうした傾向を示しているが、その他の試料は減量のほとんどなくなった 1600°C 以上においてもなお収縮がつづいている。2800°C における値は最低で C-1 の 14% から最高 B-2 の 19% にまでおよんでいる。その値の大きさは重量減少の大きさの順序とは一致していない。このことは後述するように一度ピッチ中に導入された塩素が塩素化素で抜ける際につくられる架橋結合の数によって、えられるピッチカーボンの緻密さが決定されないことを示している。

図 5 熱処理温度による径収縮率の変化

記号は図 4 に同じ

3.3 見掛真比重と見掛有孔率

水浸漬法で測定した見掛真比重の変化を図 6 に示す。いずれの試料も 1000°C までは処理温度の上昇につれて見掛真比重も増大するが、それ以上高温になると A グループの試料が極くわずかにまたはまったく減少せずに再び増大するのに対し、B は 1000 ~ 1600°C 間で著しく減少したのち増大に転じている。C も 1000°C からの減少は大きい、1600°C 以上での増加は B に比較して小さい。2800°C での値は最低で C-1 の 1.62 g/ml から最高 A-3 の 2.11 g/ml にまでわたっている。

つぎに見掛有孔率の変化を図 7 に示す。ここでも A と B、C ではあきらかに異った変化を示した。一般に A はいずれも 600 ~ 800°C 間で増大するが、それ以上焼成温度を上げると逆に徐々に減少をはじめ。A-3 はほぼ 1400°C で一定値に達するが、A-1、2 は 2400°C 程度まで漸減の傾向にある。一方、B は 800°C、C は 1200°C の測定がされていないが、いずれも 1000 ~ 1200°C 程度から著しく減少し、中でも顕著なのは後述するように焼結性のもっともすぐれた B-2 で、800 ~ 1200°C 間の見掛有孔率の減少は 20% にもおよんでいる。1600°C 以上での変化は A、B、C ともに小さい。2800°C における値は C-1 の 15% から A-1 の 42%

図 6 熱処理温度による真比重の変化

記号は図 4 に同じ

図 7 熱処理温度による見掛け有孔率の変化

記号は図 4 に同じ

にまでわたっているが、15% という値はこれまでのピッチカーボンの結果^{2,3)} からみて特に低いものとはいえない。

3.4 ショアー硬度

ショアー硬度の変化を図 8 に示す。ここでも処理温度による変化の傾向は A と B、C とに大別された。B-2 は焼成後の成形物が若干変形し、正確な値が期待できないので除外した。ショアー硬度が焼結性に依存しているのは明日で、3.5 で述べるように焼結性のすぐれたもの程、硬度は大きい。焼結性のわるい A グループの中には測定中に破壊する試料もかなりみられた。また B-1 と C-1 とが 1800°C 以上で著しく差があらわれる現象については考察の項で述べる。

3.5 顕微鏡による内部組織の観察

図 9 に 2800°C で焼成した A-2、B-1、C-1 の内部組織の顕微鏡写真を示す。三つの試料間の差は明確で、まず A-2 は焼結が

あまり進行せず、したがって焼成前の粒子があまり変化せず、気孔も明確でない。これに比べ B-1 は直径 20μ 程度の閉孔が多

数観察され焼結が進んだことを示している。しかし焼結前の個々の粒子も若干認められる。C-1 はもっとも焼結が進行し、個々の粒子の形はまったくみられなくなり、また B-2 でみられたような閉孔もさらに合体し、その直径は 50μ にも達している。

3・6 X 線の構造の変化

X線パラメーターの測定結果を図 10, 11 に示す。C-1 は複合図形を示したので、前報³⁾と同様の方法で2成分に分離した。まず d_{002} の変化をみると 1600°C 以下での変化が著しいが、いずれも $1200\sim 1400^\circ\text{C}$ 間に極大をもっている。この変化については以前若干報告したことがある²⁾。 2800°C ではAが $3.37\text{\AA}$ 程度、Bが $3.37\text{\AA}$ 程度でいずれも易黒鉛化性の値を示している。C-1

図 8 熱処理温度によるショア硬度の変化
記号は図 4 に同じ

図 9 炭素試験片内部の顕微鏡写真
 2800°C , 10 分間焼成

図 10 熱処理温度による d_{002} の変化
記号は図 4 に同じ

図 11 熱処理温度による $L_{c(002)}$ の変化
記号は図 4 に同じ

だけは高角側成分が $3.40 \text{ \AA}$ 、低角側成分が $3.44 \text{ \AA}$ で難黒鉛化性である。こうした黒鉛化性は塩素によるピッチからの水素引き反応が熔融状態で行なわれたか否かによって変化し、詳細については前報で述べた⁴⁾。

2800°C における $L_{c(002)}$ は A では $700 \text{ \AA}$ 以上と良好な黒鉛化性を示している。また B-2 は $500 \text{ \AA}$ であるのにたいして B-1 は $300 \text{ \AA}$ であり、 $300 \text{ \AA}$ という値は d_{002} の値と比較して若干小さすぎるようにおもわれる。C-1 は $240 \text{ \AA}$ と $50 \text{ \AA}$ で著しく成長が小さい。

4 考 察

以上の結果からみて、塩素化ピッチからつくられたピッチカーボンの諸性質はこれまでの処理方法でつくられたもの^{2,3)} と著しく変わった点はなく、むしろ塩素化という処理方法自体に幾つかの意義が認められる。

4.1 塩素化の意義

ピッチカーボンをつくる上でもっとも重要な工程は原料ピッチを適当に処理して変質ピッチをつくる工程、すなわち前処理の工程である。それはえられるピッチカーボンの諸性質が主として前処理条件によって決定されるからである。そこでこの工程に要求される条件の中、もっとも重要とおもわれる三つをとり上げ、これらの各点から塩素化について検討した。

第1点はピッチの軟化点を容易に上げられること。換言すればピッチの固化温度を下げるのに効果的なことで、この効果が大きいと前処理は低温、短時間で済むことになる。軟化点がある温度以下の変質ピッチを用いてピッチカーボンをつくらうとすると、焼成のときに成形物が熔融やふくれ上りを生じ、形状の保持ができなくなるためである。ピッチが加熱固化する温度を下げるためには芳香族分子間に積極的にはしかけ結合をつくらねばよく、空気を吹き込んで乾留したり³⁾、S や AlCl_3 を添加して乾留する⁴⁾ と固化温度が低下するものためである。そしてこの点に関しては塩素化の場合もまったく同様で、塩素ガスによって HCl の形で水素引き反応をおこなわせ、架橋結合をつくり、ピッチの固化温度を下げたわけで、例えば C-1 の方法では 400°C で 10 分間塩素化しただけのものから焼成後も変形しないピッチカーボンをつくることができた。これに比べて窒素ガスを吹き込んで乾留した場合には、 $500\sim 550^\circ\text{C}$ で 80 分間乾留しても、なお焼成中に若干のふくれ上りがみられ、これを防止するためにさらに空気中で前もって処理する必要があった²⁾。ただ C と異なり A や B の流動床方式による塩素化ではピッチを軟化熔融させることなく、粉末状態のまま処理しなければならないため、塩素化反応が粒子の内部まで進行するのが遅く、したがって軟化点を上げるのにはあまり効果的とはおもわれない。

第2点はピッチカーボンの諸性質を制御しやすい前処理であること。本実験の結果からもわかるようにピッチカーボンの特色の一つは諸性質を広範に変えられることであり、このため、その制御方法が重要な問題となってくる。すでに黒鉛化性の制御方法については総括的に報告したが⁴⁾、その他の諸性質の制御方法については詳細な検討がなされていない。しかしこれまでの結果^{2,3)} および後述するように本実験の結果からみて、ピッチカーボンの諸性質は変質ピッチの軟化点にもっとも影響を受ける。そこで軟

化点の制御という点に関してだけみれば、塩素化処理の方法は流動床方式でも C の方法でも塩素流量および処理温度、処理時間さえ制御できればよいわけで、この点に関してはあまり問題はないといえよう。ただ黒鉛化性については結果の項でも述べたように、熔融状態でピッチと塩素が反応すると黒鉛化性は低下するので、C のように最初から原料ピッチに塩素ガスを吹き込む方法ではどうしても加熱中ピッチが軟化熔融するため、易黒鉛化性のピッチカーボンをつくることはむずかしい。したがって塩素化によって易黒鉛化性のピッチカーボンをつくるためには、A や B で用いた方法のように、塩素化の段階でピッチが軟化熔融しないように、あらかじめ窒素ガスで乾留し、軟化点を上げておく必要がある。そのため工程が若干煩雑にならざるをえなかった。

前処理方法に要求される第3点は工程が簡単なことである。これまで試みたオゾン酸化の方法³⁾ は 1, 2 の条件を比較的良好に満たしていたにもかかわらず、第3点に欠陥があった。それは処理時間が長いうえに溶媒を用いたため、この溶媒の除去が大きな欠点となった。これに比べ塩素化の方法ははるかに簡単で、特に C-1 の方法は前にも述べたように原料ピッチに塩素ガスを吹き込むだけでよく、これまでの処理方法の中ではもっとも簡単であった。ただこの方法ではピッチが流動性を失うと、塩素ガスと接している表面部分のみが反応するため均質な塩素化をすることがむずかしい。そこで今回は塩素とピッチとの反応を均一にするため、A, B では試料を 100 メッシュ以下に粉碎し、かつかくはんを充分におこなうため流動床方式を採用したわけである。しかしこの方法を用いても塩素化中にピッチが軟化熔融すればかくはんされなくなり、均質な処理ができなくなる。そこでこの問題を解決するため、A, B では工程の簡単さを若干失っても、あらかじめ乾留して軟化点を上げたピッチを用いた。一方、C-1 の方法は工程は非常に簡単であるが、均質な塩素化ピッチをうることはむずかしい。本実験では塩素化条件とえられるピッチカーボンの諸性質の関係を検討するため均質な塩素化ピッチを作成したが、ピッチカーボン製造上からは必ずしも変質ピッチが均質である必要はない。

さて以上の3点からみて、実験室的には塩素化、特に C-1 の方法が従来研究された前処理の中でもっともすぐれている。しかしこれだけの結果だけで C-1 の方法が即実用性の面でもすぐれていると断定するのは早計であろう。

4.2 ピッチカーボンの諸性質

結果の項で述べたように、塩素化ピッチを用いたピッチカーボンも、諸性質を広範に変えることができた。そしてこれら諸性質の多くは A と B, C に大別された。ピッチカーボンの諸性質を支配する最大の因子は変質ピッチの軟化点であり、これが焼結性と関連してくる。図9に示した C-1 のようにすぐれた焼結性を示すピッチカーボンは焼成中に形状が変化しない範囲内でできるだけ低い軟化点をもつ変質ピッチからえられることは前述したとおりであり²⁾、今回の塩素化ピッチも例外でなかった。本実験では塩素化ピッチの軟化点を決定する最大の因子が塩素化前の乾留温度であったために、えられたピッチカーボンの性質も主として乾留温度に依存し、A と B とに大別されたわけである。C も軟化点が低かったために B と類似した性質を示した。一方、少ないとはいえ、塩素化温度の影響もみられた。同一乾留温度の A 試料についてみると、塩素化温度の低いものほど、高密度、高硬度のピッ

4) 大谷(杉), 大谷(朝), 工化, 73, 493 (1970).

チカーボンがえられた。これは塩素化温度が高くなるにつれて脱水素による架橋結合の数が増加し、その結果変質ピッチの軟化点が増加して変質ピッチの焼結性が低下したためと考えられる。

さてえられたピッチカーボンの中で C-1 は 800°C 以上でショアー硬度 95~100, 1400°C 以上で見掛有孔率 16% を示している。この値はビトロカーボン⁵⁾ にほぼ匹敵するものであり、黒鉛化性と併せ考えれば“難黒鉛化性高硬度炭素材”とみることができよう。一方、もっともショアー硬度の小さいのは A-1 で、最高でも 800°C の 48, 最低は 2800°C の 24 である。しかし見掛有孔率は 800~1000°C で 47.5%, 2800°C でも 42% であり、また易黒鉛化性を示すことから、“易黒鉛化性多孔質炭素材”とみられる。その他の試料はこの両者の間の性質を示している。

塩素化ピッチからえられたピッチカーボンはこれまでのものと本質的に差はないが、2, 3 興味ある興味ある現象がみられたので次に示す。その一つは C-1 を除いて 2800°C でも収縮が認められたことである。これまでは重量減少がなくなると径収縮の停止するのが普通であり、その停止温度は 1600°C 程度であった^{2, 3)}。A や B のように重量減少のなくなった高温まで収縮のつづく原因

の一つとして黒鉛結晶子の成長による収縮が考えられる。しかし図 5 からみると黒鉛化性のよいものが必ずしも高温で大きな収縮率を示すこともなく、これが主要な原因とはおもわれない。図 7, 8 からみて、1600°C 以上では見掛有孔率の変化がほとんどないのに見掛真比重が増大していることを併せ考えると、収縮しながら若干ではあるが、閉孔が開かれていくと推察されるが、これが塩素化ピッチのどのような性質に依存しているかあきらかでない。ただ最初に述べたように、流動床方式によってえられた粒子においては、その内部はほとんど塩素化されていないと考えられるので、このことが原因しているのかもしれない。

また B-1 と C-1 のショアー硬度の変化が 2000°C 以上から明確な差があらわれる現象である。ショアー硬度を支配する最大の因子は変質ピッチの焼結性であるが、1600°C 以上になると、それ以外に X 線の構造の影響があらわれてくる²⁾。ここでは 2000°C 以上の差なので X 線の構造の変化と関連づけて考えれば、B-1 は図 10, 11 で示したように、この温度域でかなり黒鉛化が進行したためショアー硬度も低下し、C-1 は黒鉛化があまり進まなかったために硬度の低下も小さかったということになり、前報の考え方と一致する。

- 5) 武井, 河嶋, 山田編, “新しい工業材料の科学—炭素と黒鉛製品—”, 金原出版 (1967) p. 276.

フェノール-ホルムアルデヒド樹脂の水蒸気賦活

(昭和 45 年 4 月 20 日 受理)

北川 浩・結城 仲治・真田 雄三^{*1}

フェノール-ホルムアルデヒド樹脂の水蒸気賦活を系統的に行ない、炭化温度、賦活温度、賦活時間、水蒸気量が活性炭の比表面積、細孔分布、酸素量などに及ぼす影響をしらべた。活性炭の比表面積は製造条件によって異なり 390~2770 m²/g の範囲にあった。賦活温度は最も重要な因子であり、高温になるほど賦活反応が急激にすすむので比表面積の大きな活性炭がえられた。本実験でえられた活性炭は細孔容積の大部分をミクロ孔が占めており、賦活温度が高いほど、賦活時間が長いほど細孔容積は増大し、極大分布半径は半径の大きいほうへ移動した。

炭化温度の低いものの収率が少ないので、賦活温度 800°C では比表面積も収率の減少に対応して増加しているが、賦活温度 850, 900°C では炭化温度 600~700°C のものが最小となる傾向がみられた。

活性炭中の酸素量は賦活温度が高いほど減少し、賦活時間とともに減少した。同一賦活条件で炭化温度 600~700°C のものが最大であった。

また X 線回折によれば、層間間隔が 3.4~3.5 Å の六環平面が数層重なった微結晶が集合して turbostratic な構造をなしていることが判明した。

1 緒 言

活性炭は吸着剤あるいは触媒、触媒担体として利用され、その用途もしたいに拡大されている。活性炭は有機物質、すなわち木材、石炭、ヤシ殻、樹脂などを炭化、賦活することによって製造される。原料と製造法によって活性炭の吸着能、触媒性が異なり、それぞれの用途に応じた構造、表面特性をもつ活性炭を製造する事も可能である。活性炭工業においては製造技術など特許となっているものが多く、活性炭の吸着能、細孔構造に関する研究例が多い反面、製造条件と活性炭の物性に関する系統的研究はあまりみられない。また従来、活性度すなわち吸着能を単に重量減少、

あるいは活性炭収率と関係づけようとする傾向^{1, 2)}がみられる。活性炭の収率が少なくなるにつれて吸着能が増加する傾向は一般に認められるが、吸着能は炭化温度、賦活温度、賦活時間、賦活剤などいくつかの因子によって影響されるので、重量減少のみで一概に論じるのは問題があると考えられる。

前報³⁾で著者らは石炭を原料とする球形活性炭の吸着能について研究を行ない、酸化物の形で灰分中に存在する酸素をも含めた活性炭中の酸素量と排煙組成における亜硫酸ガスの吸着量との間に関係があることを報告した。酸素は活性炭中の主たる非炭素成

- 1) J. J. Kipling, *Quart. Rev. (London)*, 10, 1 (1956).
- 2) D. G. Edwards, R. York, J. Tracht, P. E. Loveday, F. P. Williams, *Proc. Conf. Carbon*, 5th, 265 (1961).
- 3) 北川 浩, 結城 仲治, 真田 雄三, 渡真治郎, 本田 英昌, 工化, 72, 2260 (1969).

*1 Hiroshi KITAGAWA, Nakaji YUKI, Yuzo SANADA 資源技術試験所石炭部：埼玉県川口市寿町。