活性炭の新市場とその開発の要点

Point of Developing Activat Carbon for New Market

松 本 全 司*, 福 井 輝 男*
Zenji MATSUMOTO, Teruo FUKUI

Key Words : Material Source, Pore Structure, Internal Surface, Shape, Activated Carbon

1. はじめに

活性炭は吸着という物理的な性質を応用することから副資材的な用途が多く、石油製品にみられるような大きな需要量はないが化学工業や食品工業の進展に伴い製糖、醸造、油脂などの精製と溶剤回収に、またその触媒性を利用して担体などに盛んに利用されてきた。水質汚染、大気汚染といった環境問題が社会で大きく取り上げられた1970年代に、その対策に重要な役割を担ったことは周知のとおりで、吸着剤として安定した位置づけが確立され今日に至っている。

日本における活性炭の市場の大きさは全体で年間7万トンである。表1に日本無機薬品協会がまとめた粉末状、粒状の形状別の需要動向を示した。市場は成長分野に使用されているものから反対のものもあり、多様多岐にわたっているがその基調について述べると、近年になって健康に対する人々の関心の高まりと併せて都市の過密化、工業地域の集中化等により大気汚染、悪臭、水質汚染など社会環境に対する要望も厳しく、これらに対応するため活性炭は重要な役割をますます求められるようになった。これらとメーカー各社の新規需

表1 活性炭の用途別需要動向

(1) 粉末活性炭 (トン)

年度 用途	昭和 57	" 58	" 59	" 60	" 61	" 62	" 63	平成 1	" 2
製 糖	1320	1420	1320	1150	1170	990	1090	1560	1540
澱 粉 糖	1650	1460	1490	1410	1490	1440	1630	1410	1520
工業薬品	5120	5670	6530	6950	7440	7110	7900	8600	9050
医 薬	1230	1290	1180	1240	1370	1340	1370	1330	1500
グ ル 曹	1870	1930	1540	1130	810	860	960	1230	1470
醸 造	2730	2500	2490	2550	2640	2590	2980	3230	3150
油 脂	240	270	270	230	190	200	180	140	160
浄水他水	2340	1340	3430	4430	3630	4910	3920	3380	8900
そ の 他	1360	1340	1720	1000	1130	940	1230	640	1010
合 計	17870	18620	19970	20090	19870	20370	21260	21520	28300

(2) 粒状活性炭

年度 用途	昭和 57	" 58	" 59	" 60	" 61	" 62	" 63	平成 1	" 2
ガス吸着	13190	13840	14040	16060	14910	14410	15450	16380	17210
水 処 理	13880	13350	16150	17540	14660	15170	17430	18670	20630
工業薬品	1350	1410	1400	870	1060	1040	1210	1260	1230
溶剤回収	1590	1420	1420	1600	1650	1700	1770	1890	1880
触 媒	650	800	800	830	650	680	660	700	630
そ の 他	1780	1450	1450	1750	1310	1380	1460	1900	1890
合 計	32440	32590	35650	34240	34280	34280	37980	40800	43470

平成3年8月12日受付

* 武田薬品工業(株)化成品研究所

(〒532大阪府淀川区十三本町2-17-85) TEL 06-300-6877

〈著者紹介〉

松本全司：1933年生。東京工科大学化学工学科卒(1952)。武田薬品工業(株)化学品事業部・化成品研究所

〈主な研究分野〉活性炭の開発研究

福井輝男：1940年生。県立奈良商工高校卒(1958)。同上主任研究所員

〈主な研究分野〉活性炭の製造研究

要分野の強力な開発と、最近ではいろいろな工業分野で広い範囲に新素材的な機能性材料として注目されるようになり成長が期待できるものとする。活性炭を開発する際の要点は

1) 原料の選定

経済性の主要因になり細孔構造を基本的に決めるものの一つである

2) 細孔構造

選択性、量、速度等の吸着現象の主要因になる

3) 表面積と活性

吸着現象、触媒性に影響する

4) 形状

使用時の機能性を高める

である。これを粉粒体としての側面から取り上げた考察を、上記の各項目から一例ずつに絞って紹介する。

2. 原料の選定

2.1 原料炭素源の選定

日本で生産されている活性炭の原料は粉末炭については木粉、また粒状炭は椰子殻炭の場合が多く、石炭は少数派である。一般にこれらの原料で作られた活性炭に関して、椰子殻炭系は小さい細孔を多く持ち、気相における吸着にすぐれているのに対し、石炭系は幅広い細孔の分布をもち液相での吸着に向くとされている。活性炭の製造は高温反応であるため、原料の固定炭素の量が経済性の主要因になる。賦活反応率は固定炭素の約50%と考えると、それに比例して灰分は製品に濃縮されるため問題になる。原料によってはかさ高く発生状況に問題があるものもあり、粉粒体としての取り扱いが厄介な場合がある。以上を比較したものを表2に示す。

近年水道について、大都市を中心にして“安全でおいしい水”の要望が強く、都市圏の事業体ではオゾン処理に活性炭を組み合わせた方式、いわゆる高度処理の実験の検討がなされ、いずれも導入の方向で進んでいる。もし都市圏の事業体だけでも実施されたとすると、活性炭の必要量は数万トンに達することが推定されている。この量を原料面から考えると供給面で安定し、価格も安い石炭にならざるを得ない。

3.2 石炭の脱灰

炭鉱での選炭のみで輸入されたものが直接原料にな

りうるような石炭を産出する山元は、世界で現在知られている所は5ヶ所程度で、価格等何らかの問題があり、通常、石炭は表2に示すように灰分が多く脱灰が必要である。石炭の灰分はその生成過程で基質に含まれている所は5ヶ所程度で、価格など何らかの問題があれば均質に分布し量も著しく少なく脱灰の対象にならないが、後者は量も多く不均質に分布しているのが普通で脱灰の対象になるものである。

脱灰は薬品で溶解する方法と比重差を利用した重液による方法とがあり、実用化されている後者を活性炭の原料としての観点から紹介する。原炭を粗砕して粒度別に灰分を測定した例を表3に示す。粒子が細くなるほど灰分の含有量が増えている。これは灰分のなかで壊れやすいものの存在を意味すると考える。

工程は、まず表3の結果から設計された粒度に粗砕、ふるい分けし、おのおのを試験し、その結果にもとづいて調整された比重の重液に浸し分離、回収後洗滌する。石炭によっては回収率と精製石炭の灰分含有量の関係(この例を図1に示す)が異なる。活性炭の原料としてみた場合、製品の灰分を10%以下にするには石炭として2%以下でなければならないし、脱灰を経済性から考えた場合、回収率を70%以上に保つことが必要とされる。これを達成するために石炭の選定はもちろんであるが、粒度、比重等の粉粒体の物性をよく見極め設計された粗砕、ふるい分け、固液分離の操作が要点になる。

表3 粒度別灰分

原炭の灰分：10(%)		
粒度(mm)	重量(%)	灰分(%)
～5.6	45	4～8
5.6～1.0	(5.6～0.5)	8～10
1.0～0.5	40	10～15
0.5～	15	15～35

表2 原料比較(概算)

原料 (価格 ^{a)})	灰分(%) 灰分/固定炭素 ^{b)}	揮発分(%) 価格/固定炭素 ^{c)}	真比重 kg/m ³	備考 (主な問題・特徴)
木粉 (3～10)	0.5	80	0.4～	製材所からの発生量が少なく又 かさ高い→発生場所からの集積・ 物流に問題
	2.5	15～50	0.7	
椰子殻炭 (40～60)	3	14	1.7～	発生場所での量が小さい、産地 での天候に価格が左右される
	3	45～70	2.0	
石炭 (8～15)	6～10	35	1.4～	大規模な物流にも対処できるが、 灰分の脱灰を必要とする
	8～15	15～25	1.5	

a) 円/kg・Dry b) 灰分/固定炭素 c) 円/kg・固定炭素

図1 回収率と脱灰の灰分

3. 細孔構造

3.1 細孔構造と吸着性能

活性炭は吸着現象にかかわる0~300Å径の細孔を有する多孔質炭素材料で、被吸着物質に対する選択性は細孔構造によるものとされる。市販の活性炭を集め、種々の細孔をもった活性炭を試作し、既知の被吸着物質(ヨード・フェノール・DBS)に対する吸着性能^{*1}を測定し細孔構造との関係を調べた。図2に区間細孔表面積(吸着に関係する全細孔、直径0~300Åのうちから特定の区間の細孔にかかわる表面積)と吸着性能の関係を示した。活性炭の吸着性能は細孔径0~300Åの

図2 活性炭の区間細孔表面積と吸着性能との相関

*1) 吸着性能評価法

ヨウ素 JIS K 1474 粒状活性炭試験法
フェノール 1000ppmのフェノール液に活性炭を加え振盪し、分離後残存濃度を波長270nmで吸光度(E)をはかり原液との濃度差に試験液の容積(l)をかけ吸着量とした。
DBS (ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)を200ppmになるようにpH7のリン酸緩衝液に試験液とする。測定はフェノールの場合と同じで、波長224nmで行う。
表示方法 吸着量(E×l)を試料活性炭の量(g)で割った値(E·l/g·AC-活性炭)で表す。

図3 活性炭の区間細孔表面積とフミン質の吸着性能との相関¹⁾

うち、被吸着物質の種類によって各々異なる区間の細孔と相関があることを示している。活性炭の新市場として期待されている浄水高度処理分野では水道の原水である河川水、湖水等に含まれるフミン質が除去の対象になり、フミン質の吸着と区間の細孔との関係を調べたものが図3である。このことから目的とする被吸着物質によくあった細孔構造をいかに作り上げるかが開発の要点になることが理解できるであろう。

3.2 細孔構造と成型

石炭をピッチと共に成型し炭化まで進んだものを賦活し、その過程の細孔構造を示したものが図4である。細孔構造の骨格は原料の選定と工程では成型、炭化で決まり、賦活で大きく変わることはなく、発達させるだけであることがわかる。ここでは石炭系活性炭の成型に絞って話をする。

成型工程の基本はあらかじめ生地のみで炭化、賦活し、目的とする細孔構造を有することが確認された石炭を粉砕し、強度を持たせるためにピッチ等のバインダーを入れて成型する。細孔にできるだけ影響を与えないようにするためには、ピッチの量は出来るだけ少なくしたいが、目的の強度が得られないこともあり、図5に示すような範囲が製品の硬度の面から生じる。次に、バインダーの混合に練合機を使用するが、粉体

図4 賦活程度と細孔構造²⁾

図5 石炭の種類とピッチの所要量(kg/100kg・Dry-Coal)²⁾

図6 ニードの効果と充てん密度²⁾

を取り扱うため巻き込まれた空気が製品を軽くし硬度を落すので脱気が必要である。(図6賦活収率: 賦活品重量と炭化品重量の比を百分率で表示) 成型品を炭化する際にピッチ系バインダーの場合には添加量の20～30%が残留し、何らかの影響を細孔構造に与える。このために石炭系活性炭を開発する場合“石炭は生き物”という性質を利用してバインダーなしで粉碎物をそのまま成型することが要点である。

石炭のバインダーなしでの商業的成型は1900年頃にドイツで、現在では年間十数万トンの規模で豪州において行われている。炭種は褐炭、設備はStamp-Machine(Twin Press Type)で、原料を乾燥、破碎整粒し圧力をかけるだけで成型している。豪州の褐炭(Latrobe Area)は揮発分50%で、圧力を加えると揮発分が数%減少し、固定炭素は数%増加する。このことから石炭化が進み、粒子間の結合がもたらされると想像される。褐炭の成形時の要因に関して、文献³⁾に詳細に記載されている内容を表4に紹介する。バインダーなしでの成型に関して、瀝青炭でも要因とする

表4 成型の要因

1. 成型圧力と圧力の方向
2. 成型ノズル管の形の変化
3. 原料の粒度と分布
4. 原料の水分
5. 成型の温度・時間

ところは同じと考えられ、成型の評価の要点として密度、一定の条件下で製品化されたものの硬度(M・S; Micro-Strength^{*2)})から考察した結果を示す。

図7に成型圧力、図8に原料の水分、表5に原料の

図7 成型圧力と成型品の密度

図8 原料の水分と成型品の密度

表5 原料の粒度と製品のMS (%)

原料種類	原料平均粒度 (μm)	100	30	10
瀝青炭	炭: 水分 2.0%	80	82	86
褐炭	炭: 水分 15%	82	—	84
	: 85℃ 加熱成型	86	2	
市販品のレベル		75 ↔ 85		

成型圧力: 2ton/cm

*2) M・S 硬度

乾燥した試料をステンレス球の入った試験用円筒(内径25mm・長さ200mm)に入れ25rpm40分回転後ふるい分けし、残った試料の重量と元の試料の重量の比を百分率で表示する。

粒度、温度の各要因の関係を示した。実際の場合、石炭のバインダーなしでの成型では、設備と操作条件の経済性、操作の難易さを考えて各要因の条件が決められる。

4. 表 面

4.1 表面積と表面活性

固体の表面は化学的に活性をもっているの、粉砕して表面を増すことにより活性が高まることが知られている。活性炭の表面は、灰分からくる無機物質および酸素、水素が炭素と結合して複雑な表面化合物を形成しており、活性をさらに強めていることは古くから知られている。活性炭と希硫酸が接触すると界面に正負の電荷が極めて短い距離を隔てて相対に分布する。最近開発された新しいタイプの電気二重層コンデンサーはこの原理を利用したもので、その静電容量は導入固体の表面積に比例する。活性炭の表面積は細孔のところで800~2,000m²/gと極めて大きく、粉砕することにより外部表面積も拡大する。上記の用途ではさらに微粉化することによって性能を向上させることができる。

4.2 活性炭の微粉砕

通常、活性炭を粉砕する例は粉末炭の製造である。ここで用いられている粉砕機と活性炭の粒度の関係例を表6に示す。通常の製品は高速回転粉砕機で行うが、より細かい粒度を要求される場合は分級機を別途導入することになる。活性炭のような多孔質の物質の分級可能な限界粒子径は能力等の経済性を考慮すると20μm程度であるために表6に示す数値が限界になる。さらに微粉砕を進めるには振動ミルのような特殊な粉砕機を用いるが、これでは分級できないので均質な製品を如何につくるかが開発する際の要点になる。活性炭の製造炉として多段炉が設置されている場合がよく見受けられる。それからの製品の滞留時間分布を実験設備(炉床1m²、6段、平均滞留時間2h)でトレーサーを用いて調べた結果を図9に示す。外熱式回転電気炉で、賦活時間を変えて実験室的に得た活性炭の性能を評価

図9 滞留時間分布

表7 賦活時間と活性炭の性能変化

原料：石炭		成型：バインダーなし		
賦 活 時 間	分	80	120	210
ヨウ素吸着性能 (試験法：JIS K 1474)	mg/g 活性炭	1100	1180	1250
MS法硬度	%	91	86	80

したものを表7に示す。実際の賦活炉から出てくる活性炭は、図9と表7から品質の上で“むら”があることが予測される。このため製品化の際には工夫を要するところで、特に分級できない程度まで微粉砕する場合、表7で示すような硬度の差がなかなか微粉砕できない部分が残るという問題をしばしば起こす原因となるので、この解決が開発の要点になる。

5. 形 状

5.1 形状について

活性炭の形状は使い方によって決まる。液相吸着で使い捨てが可能で、かつ設備面で簡単さを求められる場合には粉末炭が、液相でも再生が求められか、またガスを対象にする場合は粒状炭である。

最近では機能を高めるために活性炭繊維、ハニカム活性炭等の形状を変える開発の動きが活発に起こっていて、用途では末端商品および機能性が求められるデバイスの材料などに直接使用されて注目されている。現状では製造のコストが従来の活性炭の十数倍であるため量的には粉末炭や、粒状炭を脅かすまでに至っていない。このためさらに市場を広げようとするためにはコストの低減が必須で、それには加工技術の開発が要点である。

表6 粉砕機の種類と製品の粒度

粉砕機の種類(分級機)	な し	あ り
高 速 回 転 粉 砕 機	50μm	20μm
ロ ー ラ ー ミ ル	—	20
ボ ー ル ミ ル	—	20
攪 拌 ボ ー ル ミ ル	5	—
振 動 ボ ー ル ミ ル	5	—

5.2 形状加工技術

加工技術には炭素原料を成型後、通常のプロセスにより活性化する方法と、従来からある粉末炭、粒状炭および最近開発された繊維状活性炭を二次成型する方法とがあり、分類したものを表8に示す。

炭素原料を目的の形状(繊維、ハニカム)に成型することは、セラミック等のほかの材料で工業化されているので難しい技術ではないが、その形状のままで炭化し均質に賦活するところに難問がある。一方、活性炭の吸着性能を劣化させずに成型するには結合剤を全然使用しないことであるが、これは現状の成型技術では不可能で何らかのものは用いざるをえない。粉末炭をハニカム状に成形する例では、形状の骨格を作るために樹脂、セラミック材料、ピッチ等の結合剤を入れる場合と、紙を漉く際に混合し、その後ハニカムにする場合とがある(図10⁴⁾)。いずれにしても活性炭の劣化

図10 活性炭紙ハニカム

は避けられず、その分だけあらかじめ品質の面のかさ上げが必要になる。

現状では原料としての炭素源、活性炭に費用がかかること、手間がかかり生産規模が小さいこと、技術的問題から製品化の際の収率が悪いこと等から製造のコストが高く、用途も高機能商品に限定されていて、生産規模を拡大することによるコストの低減がはかれな。このあたりの悪循環を断ち切る技術開発がこの分野の要点と考える。

6. おわりに

活性炭の技術開発の要点を一例に絞ってしまったために多くの問題に触れられず全体的な視野に欠ける点がある。従来は活性化という化学反応を中心にした取り扱いをすることが多かったが、今回は粉粒体の側面より考察を行い新たな感覚をもつことができた。これらのことから活性炭を取り巻く各種の問題について、化学的な側面と粉粒体の側面から同時にみる必要性を強く感じた。

表8 形状と加工技術

成型の分類	形 状	加 工 技 術
炭素原料を成型	活性炭繊維	樹脂・ピッチを成型後通常の炭化・賦活
	ハニカム活性炭	ハニカムに成型後炭化・賦活
活性炭を ①成型(粉末炭) ②加工	ハニカム活性炭	ハニカムに成型
	活性炭紙	紙を漉く際に混合
	繊維状活性炭	糸を紡ぐ際に混合
	(粒状炭) フィルター	網状ウレタンホームに接着加工
(織 維)	布状活性炭	織物加工

引 用 文 献

- 1) 松本全司, ほか3名; 第42回全国水道研究発表会講演集, p. 185(1991)
- 2) 二宮信孝; 化学工学, 40, 414(1976)
- 3) Henderson, P. L.: "Brown Coal, Its Mining Utilization", Series of Post-Graduate Lectures

- delivered in the School of Engineering, University of Melbourne, Melbourne University Press(1953)
- 4) 松本全司, ほか13名: "オゾン分解技術," p. 129, 三秀書房(1990)