新しく炭素材料実験を始める人のために

活性炭の性能評価法

安部 郁夫*

Performance Evaluation Methods for Activated Carbon

Ikkuo Abe*

1. はじめに

代表的な多孔性炭素材料である活性炭は1世紀の工業的生産の歴史を有し、なお発展し続けている材料である。主に吸着機能を利用した用途に利用されているが、排水処理や浄水器のような液相吸着での利用、排ガス処理や溶剤回収のような気相吸着での利用、イオンの吸脱着を利用した電気二重層キャパシタなど用途は多岐にわたっている。これらの目的のために開発された活性炭がどのような吸着性能を有しているのか、またそのような性能がどのような細孔特性に基づく結果なのかを明らかにする必要がある。さらに実際に工業的に利用する場合は単に吸着性能だけでなく、粒子サイズや硬さなどの物理的特性、灰分や溶出成分などの構成成分、さらに触媒機能とも関係する表面官能基などの化学特性をも評価しなければならない。本講座では活性炭の性能評価法についての実験方法をわかりやすく解説するとともに、より正しい評価を行うための実験における注意点や評価法の問題点を紹介する。

2. 液相における吸着性能評価

2.1 吸着等温線の測定方法

吸着性能を評価する最も基本となる手段が吸着等温線の測定である。まず吸着等温線の測定方法の概略を説明する。密栓のできる容器を数本用意し、それぞれに活性炭量を量を変えて入れる。いまこのときの活性炭質量を M_i とする。次に吸着させたい化合物を溶媒に溶かした溶質濃度 C_0 の溶液を各容器に一定容積 V 加える。容器に密栓をし、恒温槽中で平衡になるまで振り混ぜる。平衡に到達したら溶液を取り出し、遠心分離やろ過などの方法で吸着剤を分離し、ろ液中に残存する溶質濃度を適当な手段で測定する。このときの濃度 C_i が平衡濃度に相当する。吸着剤単位質量当たりの平衡吸着量 W_i は次式で計算できる。

$$W_i = V(C_0 - C_i) / M_i \quad (1)$$

C_i を横軸に W_i を縦軸にプロットするとFig.1のような吸着等温線が得られる。一般に添加する活性炭量が増加すると($M_1 < M_2 < M_3 < M_4$)、平衡濃度 C_i は低下し、活性炭に吸着した溶質の量 $V(C_0 - C_i)$ は増加するが、活性炭単位質量当たりの吸着量 W_i は低下する。

吸着等温線の測定法として、 M を一定にして V を変える方法および M と V を一定にして C_0 を変える方法があるが、吸着過程が可逆であれば、どの方法を用いても同じ結果になる。式(1)で計算される吸着量には溶媒の吸着を考慮していないので、溶媒が溶質と同程度吸着するような場合には補正しなければならない。次に吸着実験の詳細と注意点を述べる。

(a) 使用する器具と溶媒

吸着を行う容器にはエルレンマイヤーフラスコやスクリー管瓶(ポリエチレン製の内蓋を併用する)あるいはバイアル瓶(液とゴム栓が直接接しないように四フッ化エチレン樹脂フィルムでカバーする)などを用いるとよい。容器が大きすぎると振り混ぜたときに溶液が容器内全体に行き渡らなくなり、器壁の上部に付いた一部の活性炭は溶液と接触しにくくなる。また小さすぎると攪はん効率が悪くなるので、注意が必要である。振とう機の振幅や速度も容器に合わせて設定すべきである。

溶媒の水には蒸留水か蒸留後さらにイオン交換した水を用いる。吸着対象物質が内分泌攪乱物質の場合のように、

Fig.1 Plotting for adsorption isotherm.

* Corresponding Author, E-mail: abe@omtri.city.osaka.jp
 大阪市立工業研究所: 〒536-8553 大阪市城東区森ノ宮1-6-50
 Osaka Municipal Technical Research Institute: 1-6-50, Morinomiya, Joto-ku, Osaka 536-8553, Japan

μg/Lレベル以下の低濃度で吸着実験を行うときは、蒸留水中に残存する微量の有機物質を除くために、蒸留水1L当たり粉末の試薬活性炭を100mg程度加えて吸着除去した精製水を使用する。

(b) 活性炭の前処理と添加法

評価したい活性炭試料が粒状の場合は、その適量を45μmのふるいを90%以上通過するまで粉碎する。ふるい通過が20%程度で粉碎を終えた試料で評価すると、正しい吸着性能よりも高く出る可能性がある。その理由は粒状試料の表層部分は中心部よりも賦活が進んでおり高吸着性であり、粉碎時間が短いときは試料中の表層部分の割合が多くなるためである。粉碎した活性炭は115±5℃の乾燥器中で3時間程度乾燥した後、デシケーター（乾燥剤：シリカゲル）中で放冷し保存しておく。

活性炭の秤量は通常は天秤を用いればよいが、ノニルフェノールのような高吸着性物質についてμg/Lオーダーでの吸着等温線を測定したい場合、添加すべき活性炭量が0.01mgのような微量になることがある。このときは例えば精製水100mLに活性炭1mgを添加しスターラーや超音波で分散させながら、この水を1mLピペットで採取すれば0.01mgの活性炭を採取できたことになる。採取量の誤差の主な原因は分散が不十分なときである。これを防ぐには活性炭を37μm以下の粒子サイズまで粉碎することである。

(c) 吸着時間

吸着平衡に達するまでに必要な時間はあらかじめ吸着速度実験を行い決定しておく。数本の容器にそれぞれ同濃度の溶液を同量入れ、活性炭も同量添加し、同時に吸着を開始する。例えば、1, 2, 6, 12, 24, 48時間後に、それぞれ容器を1本ずつ取り出し、溶液をろ過し、ろ液中の溶質残留濃度を測定し、濃度が一定になったときの時間が必要な吸着時間となる。平衡に要する時間は溶質分子によっても異なるが、活性炭が粉末のときは24時間以内ではほぼ平衡に達するが、粒状活性炭では数日以上要することがある。

(d) 活性炭の分離

溶液から活性炭を分離するには、吸引ろ過が一般的である。特に揮発性の高い物質や溶媒を扱う場合は、加圧ろ過や遠心分離も行われる。使用するろ紙に必要な特性は、微粉活性炭の漏れがない、溶質を吸着しない、ろ紙から有機物が溶出ししないなどである。それらを満たすものとして、保留粒子径が0.3μmで有機バインダーを用いていないガラス繊維ろ紙がよい。特に粒子サイズの小さな活性炭を使用したときは、孔径0.2μmセルロースアセテートタイプのメンブレンフィルターを用いるとよい。ろ紙からの溶出物の影響は事前にチェックをしておくほうがよい。ろ過の前に精製水でろ紙を洗浄し、さらにろ紙への溶質分子の吸着の影響を低減させるために、ろ液の初めの20mL程度は捨て、その後のろ液を測定用に使用する。

(e) 残留溶質濃度の測定

溶質の残留濃度の測定は、溶質の特性に応じて紫外や可視

部に吸収があれば、分光光度計を用いると精度よく測定できる。化合物の分子吸光係数によって測定できる濃度範囲が異なるが、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムでは、光路長5cmのセルを使用すると0.5mg/L程度まで定量できる。蛍光を有する化合物では蛍光分光光度計を使用すると、さらに低濃度まで定量できる。アルキルフェノールでは、数μg/L程度まで可能である。内分泌攪乱化学物質のようにμg/Lやng/Lオーダーの定量にはGC-MSやLC-MSによる分析がよい。化合物によって濃縮操作などの前処理条件が異なるが、詳しくは文献を参照されたい¹¹⁾。

全有機炭素 (TOC) 計は、あらゆる有機化合物の定量に利用できる便利な装置である。測定原理は試料水溶液をシリンジで触媒燃焼管に注入し、含まれる有機物質をすべて二酸化炭素と水に分解し、発生した二酸化炭素量を定量し、有機物量としている。水中に単一物質しか溶解していない系では、あらかじめ濃度既知の水溶液について検量線を作成しておけば、芳香族、脂肪族を問わず定量できる。特に工場廃水のように複数の未知化合物が混在しているような系では、TOCは水中の汚染有機物の量を表す総括的な指標として優れており、CODやBODとともによく利用される。

2.2 吸着等温線データの整理法²⁾

(a) Langmuir式

液相での吸着等温線は式 (2) のLangmuir型の吸着式で整理されることがある。

$$W = aWsC / (1 + aC) \quad (2)$$

ここで、飽和吸着量をWs、吸着平衡定数をaとする。式 (2) に適合しているかの判定は、測定値を次式のいずれかの直線式に当てはめ、直線関係が成立しているかを調べればよい。

$$1/W = 1/Ws + (1/aWs)(1/C) \quad (3)$$

$$C/W = (1/aWs) + (1/Ws)C \quad (4)$$

式 (3) では1/Cと1/Wを、式 (4) ではCとC/Wをプロットすればよく、直線関係が成立している場合には、最小自乗法により直線の傾きと切片から吸着定数aとWsが求まる。

次にCとWの測定精度について考えてみる。Wを測定するには、式 (1) から明らかなように、C₀、C、M、Vの測定が必要であり、Wの測定精度はCの測定精度に比べ低くなる。またCの測定精度は高濃度と低濃度では誤差の絶対値はあまり変わらないので、濃度の値に対する誤差の割合は、低濃度のほうが大きくなる。同様にWの誤差も低濃度のほうが大きくなる。1/Cと1/Wのプロットでは、低濃度領域が極端に拡大される。測定誤差の大きな領域が拡大されるため、このプロットを行うときは、特に低濃度領域の測定を精度よく行う必要がある。

以上のようなプロットを行って、直線関係が得られたからといって、必ずしもLangmuirの吸着モデルが成立していると

は言えない。実際、液相吸着では厳密な意味でLangmuirの吸着理論に従う系の例は少ない。活性炭への疎水性化合物の水溶液からの吸着では、吸着質分子と化学量論比で結合するような明確な吸着サイトが活性炭表面には存在しない場合が多く、むしろ吸着剤表面全面が吸着サイトになり、しかもこれらの吸着サイトのほとんどは等しい吸着エネルギーを有しない不均一表面であるため、Langmuirモデルは適用できない。したがって、このような吸着にLangmuir式を適用し、各吸着定数の物理的意味を議論することは避けたほうがよく、式(2)を平衡濃度と吸着量の関係を表す単なる関数式と見なせばよい。広濃度範囲で測定された吸着等温線であつ飽和吸着が見られるような場合は式(2)によく適合する。

(b) Freundlich式

Langmuir型吸着式とともによく用いられる吸着式に、次式のFreundlich式がある。

$$W = KC^{1/n} \quad (5)$$

ここでK、 $1/n$ は吸着定数である。両辺の対数をとると次式のような直線一次式が得られる。その直線の傾きから $1/n$ が得られ、 $C=1$ のときの吸着量からKが求められる。

$$\log W = \log K + (1/n) \log C \quad (6)$$

n は無次元の値であるが、KはCやWの単位の取り方によって変わるため注意を要する。

Freundlich式の関数には、次のような特徴がある。すなわち無限希釈濃度における吸着等温線の傾きは無限大の値をとり、Henry式に従わない。また濃度が高くなると吸着量がいくらでも増加するといった熱力学的に無理なところがある。本式は本来実験式であり、理論的に導き出された式ではないが、吸着定数Kや n の物理的意味を明らかにする試みもなされている³⁾。これらの値のおよその意味は、 $1/n$ は活性炭と吸着質との親和力を、Kは親和力のほかに活性炭の吸着容量をも含んでいる。活性炭への有機化合物の水溶液からの吸着の場合はLangmuir型式よりもFreundlich式のほうがよく適合すると言われている⁴⁾。Freundlich式には広濃度範囲のデータを当てはめようとすると外れてくる傾向があるが、比較的狭い濃度範囲では多くの吸着系でよく適合する。Langmuir型式に適合する吸着データであっても、低高濃度範囲を除く中間濃度範囲ではいつでもFreundlich式で近似できることも知っておくと便利である。

2.3 吸着等温線の解釈

上記の方法で吸着実験を行い数点のプロットを求め、吸着等温線を作成すると通常Fig.1のような曲線が得られるが、最も高濃度側のプロット(C_1 , W_1 に相当)が吸着等温線から外れることがある。この原因は M_1 が少なすぎたために C_1 が C_0 からほとんど低下せず、測定誤差が大きく影響した結果であることが多い。 C_1 が C_0 の90%以下になるように M_1 量を増加す

るとよい。

吸着性が特に低い化合物や吸着容量の低い活性炭について吸着等温線を求めたとき、Fig.2 (a) のような傾きが非常に急で吸着等温線を低濃度側に延長しても原点を通らないような場合がある。この対策としてVを小さくMを増やせばよいが限界があるため、このようなときは C_0 を1種だけでなく、濃度領域に応じて複数用意すればよい。

排水に含まれるCODやTOC成分に対する吸着等温線を求めるとき、 C_0 , Vを一定にしてMを変化させて測定すると、Fig.2 (b) のような曲線が得られることがある。これは排水に吸着性の異なる数種の化合物が溶解していたためであり、測定が間違っただけではない。活性炭は吸着性の高い化合物から順に吸着する。高濃度領域で高吸着量を示したのは、このためである。平衡濃度が低くなると、排水中には高吸着性の化合物がほとんどなくなり、低吸着性の化合物だけになる。このとき吸着量は極端に低くなる。このような排水について低濃度領域の吸着等温線も正確に出そうとして、排水の原液を水で希釈し C_0 を変化させる測定法を採用すると、Fig.2 (c) のような曲線が得られる。希釈すると C_0 は異なっても溶液中の各化合物の組成比は同じになり、低濃度領域でも高吸着性化合物が含まれるために吸着量がFig.2 (b) よりも高くなる。比較的なめらかな曲線になり正しい吸着等温線のように見えるが、実際の水処理効率の評価にはならない。

工場から出る廃棄物を原料に活性炭を開発し、自社の排水のCOD除去に利用できるかを検討するために、吸着実験を行い次のような結果を得たとする。COD30mg/Lの排水1Lに開発した活性炭30gを加え吸着後の残留CODを測定した結果、10mg/Lになった。比較のために市販活性炭について同様の

Fig.2 Examples of adsorption isotherm. (a): isotherm of compound with very low adsorbability, (b): isotherm of wastewater containing compounds with high and low adsorbability, onto normal activated carbon, (c): isotherm obtained under experimental conditions of constant M and V, and changing C_0 for wastewater (b), (d): isotherm of wastewater onto activated carbon with low capacity.

測定をすると8mg/Lになった。単純に判断すると開発した活性炭は市販活性炭に近い吸着能力があるように見える。しかし、これは大きな評価ミスを犯している可能性がある。**Fig.2 (b)**のような難吸着性COD成分を含む排水のとき、市販活性炭を排水1Lに30gという過剰量を添加しても、低吸着量領域のA点までしか低下しない。開発した活性炭の吸着能が市販活性炭よりもはるかに劣ったものであっても、過剰量を加えているため高吸着性物質は除去でき、低吸着量領域の入口のB点付近までは低下できることになる。添加量を少なくして測定を行えば、両活性炭の吸着性能の差は大きく出る可能性がある。

2.4 ヨウ素吸着性能

ヨウ素という特定の物質について吸着等温線を測定し、その吸着量から活性炭の吸着性能を評価する方法である。比較的簡単に複数の試料について同時に測定でき、またヨウ素吸着性能の値は比表面積の値に近似していることもあって、最もよく行われている評価法である。

JIS K1474⁵⁾では0.05mol/Lのヨウ素溶液(ヨウ化カリウムも溶解:0.15mol/L)に粉末活性炭を量を変えて加え、15分間振り混ぜた後、活性炭を遠心分離し、上澄み液を0.1mol/Lのチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し残留ヨウ素濃度を求め、吸着等温線を作成し、残留ヨウ素濃度2.5g/Lにおける吸着量をヨウ素吸着性能としている。市販活性炭では950mg/g以上のものが多い。吸着時間が15分と短いため平衡には達していないが平衡吸着量に近い値が得られる。しかし試作活性炭を評価するとき、賦活時間が短くて細孔径が小さい場合は吸着速度が非常に遅くなるため、吸着時間を長くする必要がある。

2.5 メチレンブルー吸着性能

活性炭の脱色性能を評価するときに行われる評価法である。JIS K1474やJWWA K113⁶⁾では、乾燥質量換算で1.2gのメチレンブルーをpH7.0のリン酸緩衝液に溶解し、1Lにした溶液に粉末活性炭を量を変えて加え、30分間振り混ぜた後、活性炭をろ別し、ろ液の665nmでの吸光度を測定して残留濃度を求め、吸着等温線を作成する。0.24mg/Lでの吸着量Q (mg/g)を求めて、次式からメチレンブルー溶液の吸着量に換算し、メチレンブルー吸着性能M (mL/g)とする。

$$M = Q/1.2 \quad \text{..... (7)}$$

ただしMの値は四捨五入して10mL刻みで表す。市販活性炭では150mL/g以上のものが一般的である。メチレンブルーはカチオン染料であり、活性炭表面に存在するイオン性官能基の影響を受けやすく、また比較的分子サイズが大きいので、細孔径の小さなヤシ殻活性炭では低くなる傾向がある。

2.6 その他の物質による吸着性能評価

活性炭の使用目的に応じて吸着性能を調べる化合物を変える必要がある。製糖工場では糖液の脱色に使用されるため、カラメル試験液をサッカロースから調製して脱色性能を調べる。カラメルは分子サイズが大きいため、カラメル脱色性能

は孔径の大きなメソ孔領域の細孔の評価に利用できる。

一方孔径の小さなミクロ孔領域の評価にはJWWA K113⁶⁾のフェノール価の測定を行えばよい。フェノール価は1Lの濃度100μg/Lのフェノール溶液を10μg/Lまで低下させるのに必要な活性炭のmg数(四捨五入により整数値で表示)と定義されている。フェノール価が小さいほど吸着性能が高いことを示す。水道用には25以下のものが用いられている。本法は低分子量の化合物に対する低濃度での吸着性能を評価する方法として優れている。操作は100μg/Lのフェノール溶液に粉末活性炭を段階的に加え、60分間攪拌後の残留フェノール濃度を測定し、吸着等温線を作成し、10μg/Lでの吸着量K₁ (μg/mg)を求める。フェノール価は(100-10)/K₁で与えられる。試験法ではフェノール濃度を4-アミノアンチピリンと反応させて発色させてからクロロホルムで抽出し、紫外可視分光光度計で定量しているが、フェノールの301nmでの蛍光強度を測定すれば発色、抽出操作がなくて定量できる。

3. 気相における吸着性能評価

3.1 溶剤蒸気の吸着量測定方法

各種溶剤蒸気について、ある濃度、温度における平衡吸着量を測定するにはJIS K1474⁵⁾に規定されている溶剤蒸気吸着性能試験装置を利用するのが便利である。**Fig.3**に概略図を示す。溶剤の入ったガス洗浄瓶を2本直列につなぎ、これに乾燥空気V₁ (L/m)を通じることによって、飽和濃度の溶剤蒸気を発生させることができる。飽和濃度の蒸気を1/nに希釈するためには希釈用空気V₂ (L/m)と混合瓶で希釈する。例として1/n溶剤蒸気を含む空気を2L/m発生させるときのV₁とV₂の算出方法を次式に示す。

$$V_1 = 2 \times (1/n) \times \{(1 - P_1 / 101.325)\} \quad \text{..... (8)}$$

$$\text{あるいは } V_1 = 2 \times (1/n) \times \{(1 - P_2 / 760)\} \quad \text{..... (9)}$$

$$V_2 = 2 \times \{1 - (1/n)\} \quad \text{..... (10)}$$

ここで、

V₁: ガス洗浄瓶に通じる乾燥空気の流れ (L/m)

V₂: 希釈用乾燥空気の流れ (L/m)

n: 希釈倍率

P₁: 所定の温度における溶剤の飽和蒸気圧 (kPa)

P₂: 所定の温度における溶剤の飽和蒸気圧 (mmHg)

25℃, 1/10希釈割合のトルエン、アセトンの場合についての計算例を次に示す⁷⁾。

トルエン: 25℃のトルエンの飽和蒸気圧は3.79kPaである。

$$V_1 = 2 \times (1/10) \times \{1 - (3.79 / 101.325)\} = 0.193 (\text{L/m})$$

$$V_2 = 2 \times \{1 - (1/10)\} = 1.80 (\text{L/m})$$

Fig.3 Apparatus for solvent vapor adsorption.

A₁, A₂ : Coiled tube for temperature adjustment, B₁, B₂ : Gas-washing bottle with ground-in filter plate (250mL), C : Mixing bottle, D : U-tube for adsorption test, F₁ : Flowmeter for solvent vapor generating air, F₂ : Flowmeter for dilution air, N : Constant temperature bath, J : Exhaust opening, K₁, K₂ : Gas-flow-rate adjusting cock, L : Solvent, S : Drying tube, T : Compressor

アセトン : 25℃のアセトンの飽和蒸気圧は30.8kPaである。

$$V_1 = 2 \times (1/10) \times \{1 - (30.8/101.325)\} = 0.139(\text{L/m})$$

$$V_2 = 2 \times \{1 - (1/10)\} = 1.80(\text{L/m})$$

吸着操作は乾燥試料を5～10g, U字管に入れ, 25℃に調節した恒温槽内の試験装置に取り付ける。所定のV₁とV₂になるように流量を調節し, 1/n溶剤蒸気を吸着させる。1時間以上吸着させた後, U字管を取り外し質量を量る。再びU字管を取り付け, さらに30分間吸着させた後, U字管の質量を量る。この操作を繰り返し, 質量がほぼ一定になったときの値から試料の質量増 (g) を求め, 初めの質量に対する百分率を算出し, 溶剤蒸気の平衡吸着性能 (%) とする。市販活性炭のトルエン吸着性能は30%以上のものが多い。四塩化炭素のように密度の高い蒸気では60%以上にもなる。

試料が粉末のときは, U字管から粉末が飛散ないようにグラスウールを詰めるか, 内部にガラスろ過板を融着させたU字管を用いる。F₁, F₂の流量計は, それぞれ流量に応じたものを利用する。測定で注意すべき点は, U字管の質量を測定するときの室内温度が吸着温度と大きく異なる場合は, U字管内で凝縮や蒸発が起こり測定誤差を生むことである。

Fig.3の装置を利用すれば脱着特性の評価もできる。吸着平衡に達した後, コックK₁を閉じ乾燥空気のみをU字管に通じると脱着が始まる。脱着条件によっては吸着していた蒸気が100%脱着されずに一部活性炭に保持されたままになる。このときの保持量 (%) の大小为溶剤回収用活性炭の性能に大きく影響する。脱着用の空気温度を変えるには, A₂の部分だけを別に用意した恒温槽に入れ, 所定の温度に調整した空気を直接U字管に通じればよい。

3.2 脱臭性能

ガス検知管を用いた簡単な脱臭性能評価法を示す⁸⁾。試験容器にはガラス製のウィットろ過器を用いる。容器の底部に

はマグネティックスターラーを容器内のガスを攪拌するために設置する。高濃度ガスの貯蔵用にガロン瓶を用意し, 高濃度ガスがボンベで入手できるものはボンベからガスを適量ガロン瓶に注入し, トルエンのように室温で液体状態のものは液体を入れ, それぞれ高濃度ガスを準備する。脱臭試験容器内のガス濃度を所定の初濃度に設定するのに必要な高濃度ガスの量は予備試験により求めておく。脱臭試験容器内を洗浄にした後, 所定量の試料を入れ, シリンジを用いて所定の初濃度になるように高濃度ガスをガロン瓶から採取し注入する。10, 30, 60, 120分後に容器内のガス濃度をガス検知管で測定し, その減少特性から脱臭性能を評価する。

試験容器にガス採取用のテドラバッグを用いる方法もある。1つの袋に吸着剤試料を入れ空気を除いておき, もう1つ袋に所定濃度のガスを所定量調製しておく。2つの袋を連結しガスの全量を試料の入った袋に移し, 脱臭を開始する。

いずれの方法でも必ずブランクテストをし, 吸着剤を入れていない状態で, 容器内のガス初期濃度が試験時間内維持できているかを確認しなければならない。ガスの漏れ, ガスの器壁への吸着や凝縮などにより初期濃度が低下することがあり, 低下の割合が初期濃度の10%以下の範囲で試験を行うほうがよい。またガス検知管で測定するごとに100mLずつ容器内のガスを採取するために, その体積分の新しい空気が容器に導入される。測定回数が多くなると希釈による誤差が大きくなるため, 内容積が10L以上の容器で試験するのが望ましい。

連続に一定濃度のガスを発生させる方法として, パーミエーションチューブを利用する方法がある。フッ素樹脂管に液化ガスを封入したもので, チューブホルダー (恒温槽内) に保持することにより, チューブ内の液化ガスが浸透拡散する量が一定となり, そこに希釈ガスを定流量送れば任意の微量濃度標準ガスを連続的に発生できる。アンモニア, メチルメルカプタン, 塩素, 二酸化炭素, 二酸化硫黄, アセトアルデヒドなどが市販されている。得られる濃度はガスの種類によって異なる。

るが、0.01～100ppm程度である。パーミカルディフュージョンチューブを利用すれば、常温で液体であるすべての有機化合物の標準ガスを発生させることができる。ガラス製の一定内径のチューブに溶剤を付属の注射器で注入し、チューブホルダーに保持することにより、チューブ内の溶剤が蒸発拡散する量が一定となり、そこに希釈ガスを定流量送れば、任意の微量濃度標準ガスを連続的に発生できる。

4. 物理特性

4.1 粒子サイズ

活性炭の粒子サイズおよびその分布は、吸着操作を行う上で重要な因子になる。JIS K1474⁵⁾では粒径が150 μ m未満のものを粉末活性炭、150 μ m以上のものを粒状活性炭と定義している。粒子サイズを測定するには、JIS Z8801⁹⁾に規定する標準ふるいを使用し、ふるい分けによってふるいの目の開き寸法の範囲で表示する。

粒度分布の測定の要点は以下のとおりである。目開きが段階的に異なる6～7個のふるいと受け皿を重ねた最上段に約100gの試料を入れ、ふるい振とう機に取り付け、10分間ふるい分ける。各ふるい上に残った試料の質量を量り、試料全量に対するふるい通過百分率を求める。次に対数確率紙を用いて粒度累計線図を作成する。横軸にふるい通過百分率(%)を、縦軸にふるいの目開き(mm)をとり、試験によって得られた値をプロットし、これらの点を直線で結ぶ。

(a) 粒度 (%)

各ふるい上に残った試料質量の百分率。市販炭で粒径範囲が0.42～1.68mmという表示があれば、多くの場合、この範囲のサイズの試料が全体の90%以上含まれている。

(b) 有効径 (mm)

粒度累積線図から求めた、ふるい通過百分率10%のときのふるいの目開き。

(c) 均等係数

通過百分率が60%のときの目開き(mm)を求め、10%粒径(有効径)/60%粒径によって算出する。粒径のバラつきを表す係数であり1に近づくほどバラつきが小さい。

(d) 平均粒径 (mm)

種々の定義があるが、その1つは通過百分率が50%のときの目開き(mm)を平均粒径としている。

74 μ m以下の粒子サイズが小さな活性炭では粒子同士の凝集により、上記のような乾式のふるい分けでは正確な粒度の測定が難しい場合がある。このような場合は水中でふるい分けを行う湿式法を採用すればよい。粒子の分散が悪いときはアルコールを添加すればよい。

4.2 密度

活性炭の吸着性能は比表面積やヨウ素吸着性能などで評価されているが、いずれも活性炭単位重量当たりの評価である。しかし実際には吸着塔などに充てんされて使用されおり、吸

着装置としての性能は、その装置の容積に制約される。したがって、活性炭単位体積当たりの吸着性能という評価も重要であり、最近、電気二重層キャパシタ用活性炭に見られるように、高密度活性炭の需要が高まっている。

(a) 充てん密度 (g/ml)

粒状試料をJIS K1474⁵⁾規定の内容積200mlの充てん密度測定装置に入れ、手でゴム板上で軽くたたき充てんする。活性炭を取り出し、乾燥した後、質量を量り、単位体積当たりの質量を求める。充てん密度の値は活性炭の原料、粒子の形状とサイズ、賦活の度合などによって変わるが、粒子サイズの影響が大きい。市販炭では0.4～0.5g/mLのことが多い。

(b) 真密度 (g/ml)

精度よく求めるには、活性炭中のマイクロ孔にほとんど吸着しないヘリウムを用いて気体置換法により求める。装置がない場合には、JIS R7212¹⁰⁾に従って比重瓶(ピクノメーター)を用いて液体置換法により測定する。液体には1-ブタノールを用いる。

4.3 硬さ

吸着塔による廃水処理では通水中に活性炭層の上部に廃水中のSS(浮遊物質)が蓄積し、圧力損失が高くなっていく。そこで塔の下部から時々水を入れ活性炭層を膨張させてSSを洗い出す。この逆洗操作の際、活性炭粒子同士は衝突し、硬さが低い場合は粉化する量が増加する。その他、活性炭の搬送や再生時においても粒子の硬さが重要な性能になる。吸着性能がいくら良くても硬さが低いと実用にならないこともある。

粒状活性炭の硬さの測定は、JIS K1474⁵⁾で規定する硬さ試験用皿を用いて行う。粒度表示範囲の活性炭100mlを皿に入れ、さらに直径12.7mmと9.5mmの鋼球それぞれ15個を入れ、蓋をしてふるい振とう機で30分間振とうする。活性炭を取り出し、粒度表示範囲の下限に対応するふるいの目開きの二段下のふるいを用いて、3分間振とうした後、ふるいの上に残った試料の質量を量り、全量に対する百分率を求め硬さ(%)とする。市販炭では90%以上の値をとるものが多い。

硬さ試験法には、ピッカース硬さなど多くの方法があるが、本法は活性炭の現場での使用状況を考慮した活性炭独特の試験法である。試験用皿の直径は203mmあり、試料が少量しかない場合は測定できない。数種の活性炭の硬さを相対的に比較できればよいのであれば、小型のボールミルに一定量の試料を入れ、一定時間回転させて破碎し、JIS法と同様にふるい分けを行い、残存百分率の比較を行えばよい。

5. 細孔特性

5.1 比表面積

大まかな比表面積はヨウ素吸着性能で簡単に見積もることができるが、窒素吸着法によるBET表面積を測定するのが一般的である。77K(液体窒素の沸点)で窒素ガスの吸着等温線

を測定する機器は各種販売されており、比表面積の計算ソフトも付属されている。簡単に測定できるがゆえに、得られた値が正しい値であるか判断できるように平素の心掛けが肝要である。活性炭のようにミクロ孔が発達した試料では、ミクロポアフィリングによって吸着が起こり、多分子層吸着の理論を適用するのは正しくない。しかし文献に報告されている活性炭の比表面積値はほとんどがBET表面積である。ここでは窒素ガスの吸着等温線測定の注意点を述べる。

まず試料質量の測定であるが、通常100mg以下の少量を秤量するため天秤の測定精度が重要となる。粉末試料の場合、試料管に入れるときに液体窒素に浸らない試料管上部の壁に付着しないように注意を要する。前処理によって試料質量が変化するので、吸着していた水分などのガスを十分に真空脱気させた状態で測定すべきである。試料の加熱は脱気が進んでから行ったほうが試料と酸素の反応を防ぐことができる。温度は190～200℃程度でよいが、活性炭製造時の温度が低く揮発分を多く含む試料について、200℃以上の温度で長時間高真空脱気を続けると、試料が大きく変質してしまい、本来の試料の比表面積を測定していることになるか疑問が残る。

定容式吸着装置の場合、各測定点が吸着平衡に達しているかの判定は、所定時間内の圧変化量が所定値よりも小さくなることを条件にしている。通常の市販活性炭では吸着速度が速いため初期設定の測定条件でよいが、木炭や各種炭化物質の中には細孔径が非常に小さい試料があり、このような場合は平衡までに長時間を要するために、設定時間を長くしたほうが正しい吸着等温線を測定できる。木炭の場合、平衡までに50～60時間要することもある¹¹⁾。

一般にBETプロットは、0.05～0.35の相対圧範囲で行われるが¹²⁾、活性炭ではミクロ孔を有するため、0.05～0.35の範囲では曲線になる。同じ試料であっても、たまたま測定点が高压側に片寄ったとき、低压側に片寄ったときで、計算される比表面積の値が異なってくる。ほとんどの活性炭では、0.01～0.10の範囲ではBETプロットが直線になり、常にこの範囲のプロットを用いるようにすると再現性のよい比表面積値が得られる。

活性炭は大きなC値をもつために、BETプロットは原点を通る直線に近似できる。したがって1回の測定点と原点を結んで、その勾配から単分子層吸着量が推算され比表面積を簡単に求められる。この方法は一点法と呼ばれているが、測定は直線関係が成立する相対圧0.10付近で行うのがよい。

3種類の活性炭を共通試料として、全国の活性炭関連の大学や研究所および分析機器会社の19機関にお願いして、窒素ガスの吸着等温線および比表面積測定のカロスチェックを行った結果を紹介する¹³⁾。Table 1に相対圧0.2での窒素吸着量の統計値を示す。これらの吸着等温線をもとに計算された比表面積の値は活性炭Aで1076～1653m²/g、Bで712～905m²/g、Cで850～1278m²/gであった。かなりバラつきが大きかったが、試料の違いにかかわらず、吸着量が装置によって常に大きく

Table 1 Statistics for the amount of nitrogen adsorbed (mL at STP/g) on activated carbons [A] - [C] at P/P₀=0.2.

	[A]	[B]	[C]
Data number	21	21	21
Mean value	383	234	300
Variance	1634	348	1276
Standard deviation	40	19	36
Maximum	477	269	392
Minimum	285	194	213
Range	192	75	179

出たり、小さく出たりする傾向が認められた。比表面積既知の標準試料で定期的にチェックすべきであろう。

5.2 細孔径分布

各種計算ソフトが測定機器に付属されており、簡単に計算できるが、ここではそれぞれのソフトがもつ問題点、注意点を中心に述べる。

(a) マクロ孔

マクロ孔からメソ孔領域の細孔径分布は、水銀ポロシメーターという装置を用いて測定される。ディラトメーターという容器に活性炭試料(粒状)を入れ、真空脱気した後、水銀を入れて加圧すると、高压になるほど孔径の小さな細孔まで水銀を圧入させることができる。細孔半径 r (μm) と圧力 (kg・cm⁻²) の関係は次式で表される。

$$rP = 75 \dots\dots\dots (11)$$

最近の装置では、400MPa程度まで加圧することができ、最小半径1.8nm程度までの細孔の測定が可能になってきた。

測定の注意点は、試料中に混入している粉末活性炭をできるだけ取り除いたほうがよいことである。粉末粒子同士の間隙も細孔と見なして測定される。試料が水銀液面に浮かぶと誤差になるので、浮きやすい小粒子も測定試料として避ける。また高压下で粒子が破碎されると誤差になるため、硬度の低い活性炭の場合は注意を要する。

(b) メソ孔

メソ孔の細孔径分布は、比表面積と同様に77Kでの窒素ガスの吸着等温線をもとに求められている。したがって測定の注意点は、比表面積測定と同じである。細孔径分布の計算法としてBJH法¹⁴⁾、Cranston-Inkley (CI) 法¹⁵⁾、Dollimore-Heal (DH) 法¹⁶⁾などがあり、計算ソフトは機器に付属されているので、原理と計算の詳細は他書に譲りたい¹⁷⁾⁻¹⁹⁾。いずれの計算方法も細孔の円筒形モデルを採用している。脱着等温線をもとに計算するBJH法やDH法が比較的よく利用される。CI法では直径30nm以上の細孔は存在しないと仮定している。

(c) ミクロ孔

ミクロ孔の完成された解析法はまだ存在しない。上記メソ

孔解析の計算法をマイクロ孔まで適用している例が多いが、マイクロ孔内では液体窒素のメニスカスが生成しないため、Kelvin式を用いるメソ孔解析法の適用には注意が必要である。マイクロ孔では非常に低圧から窒素の吸着が起こるため、高精度な解析には前処理において相対圧が 1×10^{-7} 程度の高真空が必要であり、ターボ分子真空ポンプなどが必要となる。

マイクロ孔解析の1つにMP法²⁰⁾がある。これはde Boerらが提案したt-プロット²¹⁾を利用した方法である。t-プロットでは試料と同種で細孔がない標準物質（カーボンブラック）について得られたII型の吸着等温線を基準として用い、相対圧を窒素吸着層の厚さtに変換する。ここでは統計的平均の窒素吸着層1枚の厚さを0.354nmとしている。t値-吸着量のプロットから全表面積、外部表面積、内部表面積などが得られる。MP法はt-プロットの折れ曲がり付近の曲率の解析によって、マイクロ細孔径分布を得る方法であるが、細孔径に分布がまったくなくても、見かけ上細孔分布が得られるので正しくない。さらにMP解析を行う領域では、マイクロポアフィリングによる吸着増大があり、正確な細孔径分布は得がたいという問題点がある。またt-プロットではt値が窒素吸着層の厚さなので0.354nm以下に明瞭な物理的意味付けができない²²⁾。

Singら²³⁾によって提案された、相対圧0.4における吸着量 $V_{0.4}$ を基準にした α_s 値 ($\alpha_s = V/V_{0.4}$) と吸着量のプロット (α_s プロット) を用いると、t-プロットよりも正確な比表面積、外表面積、細孔容積が決定される。金子は細孔のないカーボンブラックについて低相対圧でも詳しい標準データを求めている²⁴⁾。

吸着ポテンシャル理論を基としたDubinin-Radushkevich (DR) 式を応用したStoeckliの方法がある²⁵⁾。本法では、マイクロ孔の分布がガウス分布をしていると仮定しているが、その保証はない。孔径が0.5nm以下の細孔の分布は、分子プローブ法が有効である。分子サイズが異なる数種のプローブガスについて吸着等温線を測定し、D-Rプロットにより極限吸着容積を算出する。各プローブは、その最小分子径よりも大きな径の細孔に吸着するので、極限吸着容積は各プローブの最小分子径よりも大きな細孔の全容積になる。そこで各プローブについて最小分子径に対して極限吸着容積をプロットすると累積の細孔容積曲線が得られる。よく用いられるプローブと最小分子径は二酸化炭素 (0.33nm)、エタン (0.40nm)、n-ブタン (0.43nm)、イソブタン (0.50nm) などである²⁶⁾。

最近、密度関数理論 (DFT) 法が用いられるようになっていく²⁷⁾。スリット形の細孔を仮定し、低圧から高圧までの窒素吸着等温線を用いて、マイクロ孔だけでなくメソ孔までの細孔分布曲線を連続的にカバーしている。

6. 構成成分

6.1 強熱残分

乾燥試料1~2gをあらかじめ恒量にした磁器のつばに量り取り、電気炉中で徐々に温度を上げて完全に灰化する。さら

に800~900℃で1時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、質量を量り残分を求め、はじめの質量に対する百分率 (%) を算出する。

シリカが多い試料では、灰化の途中でシリカが溶融し、炭素表面を被覆することがある。シリカで覆われた炭素は、灰化が妨げられ、正確な灰分を求められないので注意を要する。

灰分は活性炭の原料に依存し、木質系では一般に少なく1%前後であるが、石炭系では3~6%と比較的多く、10%以上のものもある。

6.2 溶出成分

(a) pH値

JIS K1474⁵⁾では、乾燥質量換算で粉末活性炭では1.0g、粒状試料では3.0gを量り取り、水100mlを加えて加熱し、静かに5分間沸騰させ、冷却後懸濁液のpH値を測定する。JWWA K113⁶⁾では試料3.00gを量り取り、水300mlを加えて30分間振とうした後、ガラス繊維ろ紙でろ過し、ろ液のpH値を測定する。懸濁液のpH値は、ろ液のpH値よりも高い値を与え、中性領域ではその差が大きくなる。

pH値は活性炭の製造方法により異なるが、水蒸気賦活によって製造した活性炭のpH値は通常アルカリ性を示す。熱処理温度が高くなるほどpH値が高くなる傾向がある。活性炭の使用目的によっては、pH調整した活性炭が用いられる。pH値を中性に調整するためには、塩酸を加えてpH値を下げた後、十分に水洗する。

(b) 電気伝導率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)

JWWA K113では、pH値測定用抽出液について電気伝導率計を用いて、25℃の電気伝導率を求める。水道用粉末活性炭の選定標準は900 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下になっている。イオンの溶出量の目安になる。

(c) その他の溶出成分

JIS K1474では、その他塩化物、鉄、亜鉛、カドミウム、鉛、ヒ素について、それぞれ決まった抽出方法で抽出した液に含まれるそれぞれの成分の濃度を測定する。水道用粉末活性炭の選定標準は塩化物 (0.5%以下)、亜鉛 (50ppm以下)、カドミウム (0.5ppm以下)、鉛 (5ppm以下)、ヒ素 (2ppm以下) となっている。その他日本薬局方²⁸⁾や食品添加物公定書²⁹⁾でもそれぞれ限度値が設定されている。

活性炭からの微量の溶出成分は、用途によって大きな影響を及ぼすことがある。例えば醸造用活性炭では清酒中のある種のアミノ酸は活性炭から溶出した微量の鉄と反応し赤褐色の着色物質を生成する。そこで鉄に関して厳しい基準が定められている。近年、活性炭は電気二重層キャパシタなど各種電子材料にも使用されているが、塩化物などの不純物の徹底した除去が求められている。

6.3 表面官能基³⁰⁾

活性炭の主成分は元素的には炭素であり、一般に表面の化学的性質は疎水性である。しかし活性炭表面には酸素原子を

含む各種官能基が少量存在しており、活性炭の吸着作用、触媒作用などに影響を及ぼしている。含酸素官能基にはカルボキシル基、フェノール性ヒドロキシル基、キノン型カルボニル基、ラクトン型カルボキシル基など各種の基の存在が知られている。それらの分析法として最もよく用いられているのが、Boehmが提案した方法である³¹⁾。

あらかじめ110℃で2時間真空乾燥した試料約0.1gを100mlのエrlenマイヤーフラスコに入れ、0.1mol/LのNaOH水溶液50mlを加え、25℃で48時間振り混ぜる。その後活性炭をろ別し、ろ液から20mlを採取し、0.1mol/LのHCl水溶液で逆滴定する。表面酸性基量 (mmol/g) は以下の式により算出する。別に試料を加えずに空試験を行い補正する。

$$\text{表面酸性基量 (mmol/g)} = [0.1 \times f \times K \times (50/20)] / S$$

..... (12)

f: 0.1mol/lのHCl水溶液のファクター (-)

K: 滴定に用いた0.1mol/LのHCl水溶液の量 (mL)

S: 試料の質量 (g)

同様に0.05mol/L- Na_2CO_3 水溶液、0.1mol/L- NaHCO_3 水溶液を用いて測定し、表面酸性基量を求め、それらの差によりカルボキシル基、弱酸、フェノール性ヒドロキシル基の割合を算出することができる。使用する試薬によって求めることのできる表面酸性基量の強さの順は $\text{NaHCO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaOH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ となり、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ は最も弱い酸性基を滴定していることになる。

7. おわりに

活性炭吸着は、液相でも気相でも主に物理吸着によって起こり、ミクロ孔の発達度が活性炭の吸着性能を決定する。したがって、ある有機化合物について液相での吸着等温線を測定すれば、それはその活性炭の細孔分布特性を表現したものであり、その吸着等温線からほかの多くの化合物についての吸着特性を予測することができる^{32), 33)}。しかし悪臭の吸着は化学吸着によるところが多く、化合物ごとに吸着のメカニズムが異なり、ある化合物の吸着性能からほかの化合物の吸着性能を予測することは難しい。

活性炭の細孔分布特性を正確に表すことのできる計算法は残念ながら現時点ではまだ存在しない。それぞれの計算法の問題点、限界を知った上で評価に利用すべきであり、発表するときは必ず用いた計算法を明示しなければならない。平均細孔径も用いた細孔モデルが円筒形かスリット形かを示す必要がある。

最近、活性炭がダイオキシンを含む排ガス処理に利用されている。煙道に粉末活性炭を吹き込み、ガス状のダイオキシンを吸着しているが、このとき活性炭の発火事故が起こることがある。揮発分の多い活性炭に事故が多い傾向があるが、DTAなどを用いてあらかじめ熱特性を調べておくといいが、

このような安全性面での性能も重要になってきている。

活性炭の用途開発が広がるにつれて、性能評価も多岐にわたるようになってきたが、いずれの場合も基本は活性炭の物理特性、細孔特性、構成成分を把握した上で、各用途での性能評価を行えば、より正しい評価ができるであろう。

文 献

- 1) 第26回日本環境化学会講演会予講集 (1998)。
- 2) 近藤精一、石川達雄、安部郁夫、第2版吸着の科学 (2001) pp.99-102, 丸善。
- 3) F. Kano, I. Abe, H. Kamaya and I. Ueda, *Surface Sci.* **467** (2000) 131-138.
- 4) I. Abe and T. Hirashima, *Kagaku To Kogyo* **61** (1987) 82-83.
- 5) JIS K1474-1991, 活性炭試験方法。
- 6) JWWA K113-1999, 水道用粉末活性炭試験方法。
- 7) JIS K1474-1999, 活性炭試験方法 (追補1)。
- 8) 安部郁夫, 科学と工業 **72** (1998) 42.
- 9) JIS Z8801-1987, 標準ふるい。
- 10) JIS R7212 カーボンブロックの試験方法。
- 11) M. Hitomi, Y. Kera, H. Tatsumoto, N. Ikuta, I. Kawafune and I. Abe, *TANSO* **1993** [No.156] 22-28 [in Japanese].
- 12) JIS Z8830-1990, 気体吸着による粉体の比表面積測定方法。
- 13) 安部郁夫, *Chem. Express* **7** (1992) 97-100.
- 14) E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda, *J. Amer. Chem. Soc.* **73** (1951) 373-380.
- 15) R. W. Cranston and F. A. Inkley, *Advances in Catalysis* **9** (1957) 143-154.
- 16) D. Dollimore and G. R. Heal, *J. Appl. Chem.* **14** (1964) 109-114.
- 17) 近藤精一、石川達雄、安部郁夫、第2版吸着の科学 (2001) pp.59-65, 丸善。
- 18) 近藤連一、多孔材料 (1973) pp.48-54, 技報堂。
- 19) 慶伊富長, 吸着 (1965) pp.95-131, 共立全書。
- 20) R. SH. Mikhail, S. Brunauer and E. E. Bodor, *J. Colloid Interface Sci.* **26** (1968) 45-.
- 21) B. C. Lippens and J. H. De Boer, *J. Catal.* **4** (1965) 319-323.
- 22) 金子克美, コロイド科学IV (日本化学会編) (1996) pp.291-294, 東京化学同人。
- 23) S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity* (1982) Academic Press.
- 24) K. Kaneko, C. Ishii, M. Ruike and H. Kuwabara, *Carbon* **30** (1992) 1075-1088.
- 25) M. M. Dubinin, *Carbon* **27** (1989) 457-467.
- 26) 中川浩行, 先端科学技術講習会'02テキスト, 炭素材料学会 (2002)。
- 27) J. P. Olivier, *Carbon* **36** (1998) 1469-1472.
- 28) 第十四改正日本薬局方。
- 29) 第七版食品添加物公定書。
- 30) 小田廣和, 活性炭の応用技術 (立本英機, 安部郁夫監修) (2000) p.23, テクノシステム。
- 31) H. P. Boehm, E. Diehl, W. Heck and R. Sappok, *Adv. in Catalysis* **16** (1966) 179-274.
- 32) I. Abe, K. Hayashi, T. Hirashima and M. Kitagawa, *J. Amer. Chem. Soc.* **104** (1982) 6452-6453.
- 33) 近藤精一、石川達雄、安部郁夫、第2版吸着の科学 (2001) pp.126-135, 丸善。