活性炭の製造方法

Production methods of activated carbon

安部郁夫❖

Ikuro Abe❖

1. はじめに

活性炭は20世紀初頭に現在とはほぼ同じ方法で工業的生産が行われるようになり、100年以上にわたり常にその時代、時代が必要とする新たな用途が開発され、生長し続けてきた材料である。このような生長を支えてきた技術の1つに、それぞれの用途に最適な細孔構造の発現を可能にしてきた製造技術がある。また製造技術を支えるものに、新原料の開発や、賦活技術や細孔径制御技術の開発、炭化炉や賦活炉などの装置類の開発などがある。

近年、活性炭原料の多様化、環境や省エネルギー的配慮、用途の多様化などにより、活性炭の研究開発にかかわる研究者・技術者が増加している。本稿では活性炭の研究開発の根幹となる製造技術に関連して、これから活性炭の製造実験を始められる方々を対象にして、工業的製造方法や実験室での製造方法について、製造の原理と考え方、使用する装置、検討すべき製造条件、注意点などをわかりやすく解説する。

2. 製造方法の種類と原理

活性炭の製造方法は製造原理がまったく異なるガス賦活法と薬品賦活法に大別される。賦活とは原料となる炭素材料の内部にnmオーダーの微細孔を生成する反応や操作を言い、微細孔の生成により内部表面積が増大し、炭素材料に吸着能力を付与することができる。ガス賦活法と薬品賦活法の両方法とも工業生産あるいは実験室での製造においても基本となるものである。それぞれの基本的な原理について述べる。

2.1 ガス賦活法

ガス賦活を行う対象物は各種炭素材料であり、有機性原料を炭化して得られた炭化物が原料となる^{注)}。次にガス賦活剤を用いて高温で賦活処理をして活性炭を得る。

注：本稿では炭化、炭化物という用語を使用する。活性炭・木炭業界、プラント業界、日本化学会、木材学会、日本材料学会、廃棄物学会などでは主としてこの用語が使用されているが、炭素材料学会では炭素化、炭素化物と呼ばれることが多い。ただし炭化物がカーバイドでないことに注意が必要である。

賦活ガスとして工業的には水蒸気や二酸化炭素が用いられている。炭化物中の炭素と水蒸気の反応は次式で表され、吸熱反応であり750℃以上で進行する。固体状炭素はガス化することによってその痕に微細孔が生成し、同時に炭化物の質量は減少する。

二酸化炭素賦活の反応式は(2)式で表され、850℃以上で進行する。

賦活ガスに空気を用いると、まず(3)式のような燃焼反応が起こり、発生した二酸化炭素が賦活ガスとなり(2)式の賦活反応が起こる。

2.2 薬品賦活法

薬品賦活法とは賦活剤に塩化亜鉛やリン酸などの薬品を使用する方法であるが、ガス賦活法と大きく異なる点は次式に示すように炭化と賦活が同時に進行することであり、出発原料は炭化物ではなく鋸屑のような木質原料である。

濃厚な塩化亜鉛水溶液を鋸屑に含浸し、不活性ガス雰囲気中で550～750℃で焼成すると活性炭ができる。セルロースに対する塩化亜鉛の作用は、まず木材中のセルロース部分が低分子化して溶解する。ついで180℃程度の低温でも多環芳香族への移行が起こり炭化される。リグニン部分は溶解作用はなく、側鎖部分が次第に脱水整理され、200℃以上で固相のままで多環芳香族化が進行する。すなわちより低温で炭化するセルロース部分と、あとから炭化するリグニン部分が混合して活性炭の炭素構造を形成する¹⁾。

リン酸賦活では、まずリン酸が加熱による濃縮、縮合によりポリリン酸を生じ、これが強力な脱水炭化作用を有するため、セルロース部もリグニン部も150℃程度の温度で同時に炭化が進行する¹⁾。

薬品賦活の熱処理温度はガス賦活に比べて一般に低い。原料

❖ Corresponding Author, E-mail: abe@omtri.city.osaka.jp

大阪市立工業研究所：〒536-8553 大阪市城東区森之宮 1-6-50

Osaka Municipal Technical Research Institute：1-6-50 Morinomiya, Joto-ku, Osaka 536-8553, Japan

(平成18年9月11日受理、平成18年9月25日採択)

からの収率は塩化亜鉛法で約35%,リン酸法で40~50%であり,ガス賦活法の10%よりも大きいのが特徴である。また薬品賦活法によって得られる活性炭の平均細孔径はガス賦活に比べて大きい。

賦活薬剤に水酸化カリウムや水酸化ナトリウムなどのアルカリを使用した賦活法をアルカリ賦活法と呼んでいる。原料は石炭や石油コークスなどの炭素材料が使用される。

炭素原料に水酸化カリウムを加え混合し,300~500℃で脱水し,600~800℃で賦活する。下記のような種々の反応が起こっていると考えられている^{2),3)}。

(4) 式の脱水反応は500℃以下で起こり,(1) 式の水性ガス反応や(5) 式の水性ガスシフト反応がカリウム酸化物の存在下で触媒的に進行すると考えられている。発生するCO₂は(6) 式の反応で炭酸塩になる。600~800℃付近では(7),(8) 式の反応により炭素がガス化し細孔が発生する。発生した金属カリウムが炭素層間に挿入し層間を広げることも高表面積の形成に寄与していると考えられている。アルカリ賦活は炭素材料を出発物質としているが,木質原料を出発物質としても初期の加熱処理により炭化が進行するため,その後の高温域で賦活反応が進行する。

2.3 活性炭の原料

表1に示すような植物系および鉱物系物質が主原料となる。原理的には炭化できる物質はすべて活性炭原料の対象となるため,研究レベルではあらゆる種類の物質について検討されている。最近では廃棄物のリサイクル目的にさまざまな有機系廃棄物の活性炭化が試みられている。繊維状の活性炭は主として4種類の原料から製造し市販されている。工業用活性炭の原料として利用するには次のような条件が必要となる⁴⁾。

- (1) 炭化しやすいこと：炭化操作によりガス化したり,溶融したりする材料は工業的には利用しにくい。
- (2) 炭化収率が高いこと：活性炭の収率を上げるには,まず原料となる炭化物の収率も高くなければならない。したがって原料中の炭素含有率が高いほど,シリカなどの灰分(無機成分)は低いほど有利である。微細孔が生成するのは炭素質部分であり無機質部分ではない。灰分は炭化操作,賦活操作を経ても質量がほとんど減少せずに活性炭中に残留することになる。木質原料からガス賦活によって1000m²/g程度の比表面積を有する活性炭を製造する場合,木質原料に対する活性炭の収率は約10%である。したがって原料中に灰分が1%含まれていたとすると活性炭中の灰分は約10%になる。炭素質部分の比表面積が1000m²/gあったとしても,灰分の存在のために全体として900m²/gになってしまう。特に石炭原料のときは産地によって灰分が多い場合があるので注意が必要である。
- (3) 炭化物の硬度が高いこと：粒状活性炭は粉末活性炭に比べて用途が広く,粒状活性炭になり得る原料が有利である。ヤシ殻のように硬いものは炭化しても硬く,賦活後の活性炭も硬くなる。

その他の必要条件として,質に関するものでは均質でロットによるバラつきが少ない,水分が少ない,有害物質が含まれていない,などがある。また大量に安定供給が可能,そして安価であることなどがある。

3. 工業的製造プロセスと装置

3.1 活性炭の工業的製造プロセス

図1にヤシ殻と石炭系の破碎状活性炭の製造プロセスを示す。炭化物の製造はヤシ殻では単に乾留すればよいが,石炭原料の場合はいくつかの工程が必要である。まず200メッシュ程度に微粉碎した後,コールタールやピッチなどのバインダーを加えて混練し,ブリケット状に圧縮成形する。さらにこれを破碎し所定の粒子サイズに揃えてから炭化および賦活工程に移る。賦活工程の前には破碎・整粒工程が設けられているが,これは粒子サイズによる賦活度のバラつきを少なくするためである。賦活後の活性炭はアルカリ性を示すが,用途によっては希塩酸と水で洗浄しpH調整をしている。

図2に水蒸気賦活と塩化亜鉛賦活による粉末活性炭の製造プロセスを示す。水蒸気賦活の場合には炉の温度維持のために空

表1 活性炭の原料

植物系	木材(木炭,鋸屑,樹皮,リグニン),素灰(鋸屑の炭化物),竹材 果実殻(ココヤシ,パームヤシ,アーモンド,クルミ,プラム) 食品残渣(サトウキビの搾り粕(バガス),もみ殻,コーヒー豆,廃糖蜜)
鉱物系	石炭(泥炭,草炭,亜炭,褐炭,瀝青炭,無煙炭) 石炭関連(コークス,タール,ピッチ) 石油関連(タール,ピッチ)
廃棄物	パルプ工場廃液,アルコール工場廃液,廃プラスチック,廃タイヤ,建設廃材,下水汚泥
繊維	レーヨン,アクリル,ピッチ系繊維,フェノール樹脂

気も導入されることがある。したがって空気賦活も同時に起こっている。塩化亜鉛賦活で重要なのは使用した塩化亜鉛の回収である。できるだけ濃厚溶液として回収し再使用する。

3.2 炭化装置

粉末活性炭の原料である鋸屑の炭化物である素灰（スパイ）や、昔ながらの燃料としての木炭や竹炭、各種廃棄物の炭化利用などのために方式の異なるさまざまな炭化装置が考案され使用され

ている。方式としてバッチ式（回分式）と連続式に大きく分類できるが、さらに炭化に必要な熱を炉内部から供給するか外部から供給するかで内熱式と外熱式に分類される。内熱式では炉内で原料である炭材の一部を燃焼させて発生する熱も利用するために炭化収率は外熱式に比べて低くなる。内熱・外熱併用式炭化装置も開発されている。表2に実際に使用されている各種炭化装置を方式により分類して示す。

粉末活性炭の原料となる素灰を製造するための回分式の炭化炉を図3に示す⁵⁾。平炉と呼ばれ、深さ1m程度のプール状のコン

図1 破碎状活性炭の製造プロセス

図2 水蒸気賦活および塩化亜鉛賦活による粉末活性炭の製造プロセス

表2 炭化装置の方式による分類

回分式	開放型	簡易式	穴焼き法	土に穴を掘り、木材を入れ土をかぶせ焼く。世界中で行われている。
		平炉式	伏焼法	穴を掘らずに木材を積み上げ土をかけて1方に燃焼口を設けて焼く。
	密閉型	炭窯式	黒炭窯	土窯, 400～800℃
			白炭窯	石窯, 1000℃以上になる
		トロロコ式	原料をトロロコに乗せてレンガ製の炉内で炭化し、炭化後トロロコを炉外に出し密閉箱をかぶせて消火。	
連続式	回転式	攪拌式	固定したレトルト内に攪拌装置設置。外熱式	
		ロータリー式	外熱式、内熱式あり。熱の送風方向が原料の流れと同じ並行流式と反対方向の向流式がある。	
	縦型	反復揺動式	ロータリー式と類似。胴体がゆりかごのような反復運動をする。	
		流動床式	鋸屑を縦型円筒形の炉内に送り込み、下部から空気を送風し鋸屑を流動させながら炭化する。炭化物は軽いので炉上部から吹き飛ばしサイクロンで捕集する。	
		攪拌式	原料を縦型円筒炉の上部から投入し、連続的に下端より木炭を取り出す大型炉。	
	横型	トンネル炉式	予備乾燥、炭化、冷却の各ゾーンがトンネル炉内に設置され、入口から原料を乗せたトロロコを一定時間ごとに挿入すると、出口から炭化物の入ったトロロコが押し出される。	
		スクリー式	炉の底部に攪拌機があり、原料を攪拌させながら横に移動させ炭化する。内熱式で粉殻の炭化に利用。炉内にケース付きのスクリーコンベアーが設置され、スクリーの作用で原料が移動しながら炭化される。	

クリート製であり、炉床に溝状の煙道を設けている。炉床に木片などを敷き着火した後、上から鋸屑を層状にかぶせるように敷詰める。下層の鋸屑から順に炭化が進み表層まで進行すると、また上から層状に鋸屑を掛けていく。何度か繰り返した後、炭化を終了するときは表層に水を掛け濡れむしろで覆い空気を遮断するとともに煙道を閉鎖して消火する。

3.3 賦活装置

ヤシ殻や石炭などの破碎状炭化物や造粒炭化物の水蒸気賦活

図3 鋸屑の炭化装置（平炉方式）

図5 内燃式縦型流動賦活炉

に広く用いられているロータリーキルンを図4に示す⁶⁾。ロータリーキルンの大きさは直径0.5～2m、長さ10～30mと生産規模によって異なるが、原料炭を炉内に投入し、入口から熱風および水蒸気を送り込み、炉内温度を900～1000℃に保持し、0.2～3rpmで回転させながら水蒸気と反応させる。炉内の滞留時間は5～20時間である。賦活ガスと原料炭との接触方法には向流と並行流の2方式がある。

図5に内燃式縦型流動賦活炉を示す⁷⁾。原料素灰は粒径が小さいので流動化させやすく、吹き込まれた賦活ガスとともに次の反応室に運ばれる。賦活時間は粒状活性炭の製造時と比較して非常に短い。

4. 実験室での製造方法

4.1 炭化

4.1.1 装置および器具

実験室において活性炭の原料となる炭化物を少量製造する装置や器具について紹介する。おおまかには図6に示すように、原料を蓋付きの容器に入れ、これを電気炉内に静置し、酸素の少ない雰囲気下で決められた速度で昇温し、原料を熱分解・炭化させる。放冷後容器から炭化物を取り出す。

電気炉には科学機器用として市販されている一般的なものでよく、到達最高温度は1000～1100℃程度で十分である。炉の内部容積は炭化したい量によって決まるが、200 (W) × 150 (H) × 400 (D) mm程度あればよい。ヤシ殻などの原料を入れる容器は

図6 炭化用電気炉と炭化容器

a) 横断面図

b) 縦断面図

図4 破碎炭賦活用のロータリーキルンの例

ステンレス製の円筒形の蓋付き容器を用いている。試料が少なければ蓋付きの磁製ルツボでもよい。容器で注意すべき点は容器内への外気（空気）の進入をできるだけ抑えることである。蓋と容器の隙間が大きいと容器内に空気が入り、酸化雰囲気となり正しく炭化反応が進行しない。炉内温度が200～400℃では熱分解ガスの発生が多く空気が入りにくい、炭化終了後にさらに800℃以上に昇温すると、わずかな空気の進入でも炭化物の物性に大きく影響するようになる。すなわち燃焼や空気賦活が起るためである。

筆者らはある原料を用いてさまざまな賦活条件で活性炭を製造する実験を始めるとき、できるだけ100g以上の炭化物を用意してから賦活実験に入る。賦活には1回10gの炭化物を使用しているので、10回賦活実験ができることになる。100gの炭化物を製造するには炭化収率によって異なるが、20％と仮定すると500gの原料を準備しておかなければならない。500gの原料を一度に炭化するにはかなり大きな容器が必要となるので、難しければ何度かに分けて炭化処理することになる。同じ条件で炭化処理を行えば同じ物性の炭化物が得られるはずであるが、原料にもよるがロットによって若干物性が異なってくる。そこで複数回炭化を行って得られた炭化物はすべて混合し、破碎して粒子サイズを揃えることによってロットによるサンプリング誤差を避けるようにしている。

炭化処理をすると原料のセルロースなどから大量の水蒸気、熱分解ガス（酢酸、炭化水素、一酸化炭素、二酸化炭素など）が発生する。これらは炭化容器や電気炉の隙間から室内に放出される。筆者らは電気炉の上部にフードを設け、煙を吸引し、スクラパー（排ガス洗浄装置）に導き、煙を水のシャワーでたたき洗煙処理を行っている。煙の発生が少ないときは、スクラパーの代わりにアフターバーナー装置を設置し、煙中に含まれる可燃性ガスを炎によって完全燃焼する。このような煙対策が必要なために電気炉の設置場所は人が常駐する本棟よりも別棟に設置するほうがよい。

熱分解ガス中の高沸点のものは冷えると液体になる（原料が木材のときは木酢液と呼ばれている）。炭化容器内は高温であるため分解液は残らないが、一部のタール状物質は容器内で炭化されて炭素として残存する。木酢液のような熱分解物質を回収したいときは、図7に示すようなルツボ炉型の電気炉を使用すればよ

図7 熱分解液（木酢液）採取用炭化炉

い。このとき炉内に設置するステンレス製容器は蓋の部分にステンレス製のパイプを取り付け、炉の上部からパイプを出し、U字形に折り曲げ、途中で水冷式の冷却部を設けると、熱分解ガスは木酢液となりパイプ下部から滴下する。

4.1.2 炭化操作

炭化に影響を与える主な要因として、原料の仕込み量、炭化雰囲気ガス、炭化温度、昇温速度、炭化温度での保持時間などがある。雰囲気ガスでは特に酸素の影響が大きい。原料の仕込み量が非常に少ない場合は容器内に初めから存在していた酸素量も影響するが、仕込み量が多い場合は無視してもよい。したがって前述したような円筒形容器に入れて炭化すればよいが、少量で炭化をしなければならないときは、管状炉を使用し炉内に窒素ガスなどの不活性ガスを通して炭化すればよい。

ロシア産赤松材を原料にして次の2通りの方法で炭化したときの雰囲気ガスや炭化温度の影響を調べた実験結果を紹介する。

(a) [空気法]

角材1本をステンレス製の内径約100mm、長さ300mmの管状炉に入れ、空気を500ml/分の流速で流しながら所定の温度まで5℃/minの速度で昇温し、その温度で2時間保持した後放冷し木炭を取り出す。

(b) [容器法]

角材1本をステンレス製の円筒形蓋付き容器（内径約60mm、長さ250mm）に入れ、この容器を電気マッフル炉に入れ、炉の温度を5℃/minの速度で所定の温度まで昇温し、その温度で2時間保持した後放冷し木炭を取り出す。炭化温度は(a)、(b)とも400～900℃まで100℃間隔で行った。

表3に炭化温度と炭化収率を示す。炭化収率 Y_c (%)は通常次式で求める。

$$Y_c = (W_c/W_0) \times 100 \dots\dots\dots (9)$$

ここで W_0 は原料の乾燥質量であり、 W_c は炭化物の乾燥質量である。

いずれの炭化方法でも温度の上昇とともに炭化収率は減少するが、空気法では高温ほど減少度が大きくなった。これは燃焼反応が影響していると考えられる。図8に炭化方法と得られた木

表3 炭化方法と炭化収率（原料はロシア産赤松材）

炭化方法	炭化温度(℃)	炭化収率(%)
空気法	400	23.4
	500	17.5
	600	14.7
	700	12.1
	800	12.0
	900	9.1
容器法	400	24.0
	500	19.9
	600	19.1
	700	19.6
	800	19.1
	900	18.5

図8 ロシア産赤松材の炭化方法と得られた木炭のヨウ素吸着性能

炭のヨウ素吸着性能の関係を示す。600℃までは両炭化法とも同じ結果を示しており、あまり雰囲気ガスの影響を受けていない。700℃以上になると空気法では温度の上昇とともに吸着量が増加したが、容器法になると700℃で最大値をとり800、900℃では減少した。容器法での高温時の吸着量低下は、細孔径が熱収縮により小さくなり吸着速度が遅くなったために、吸着時間が15分や3時間では吸着平衡まで達していなかったことが考えられる。一方、空気法で吸着量が低下しなかった理由は、高温では空気賦活反応が起これ、細孔径の拡大がなされたためと考えられる。

次に昇温速度の影響であるが、筆者は通常5℃/minで所定の温度まで昇温している。原料の試料サイズが大きいときに昇温速度を速くすると得られる木炭の形状が変形することがある。例えば40×40mmの角材を試料とし5℃/minの速度で600℃まで昇温して炭化を行うと、角材の長さ方向の中央部が膨らみ樽状をした木炭が得られる。この理由として次のようなことが考えられる。炭化時に発生する熱分解ガスは角材の木口に近い両端部分では木口から速やかに放出されるが、中央部では放出されにくく膨らんでしまう。昇温速度を1℃/minにすると分解ガスの発生速度も遅くなるので中央部が膨らむことがなく、最初の角材の形状のまま全体に収縮した形で木炭化する。

4.2 ガス賦活方法

4.2.1 賦活装置および器具

水蒸気や二酸化炭素や空気などの各種賦活ガスに対応できる賦活装置を写真1に模式図を図9に示す。筆者は(株)タナカテック製のロータリーキルンを使用している。電気炉は常時1000℃使用に耐えられるものであり、あらかじめプログラムにより昇温開始時刻、昇温・降温速度、設定温度、保持時間などの温度制御ができる。試料を入れるステンレス製の円筒型容器は電気炉から簡単に取り外しができるようになっており、用途に応じて数種類の大きさ、形状のものを使い分けしている。容器の中央部は100～150mmφで、長さが200mm程度ある。両端の出入口の口径は30mmφである。試料量が少ない場合はサイズの小さな容器を使用する。本装置で約20～500mLの原料仕込みが可能である。原

写真1 実験用ロータリー式賦活炉

図9 ロータリーキルン方式の賦活実験装置の模式図

図10 セパレートタイプの賦活用容器
左右の容器はボルトとナットで締めている

料炭化物が30mmよりも大きなサイズのときは、出入口からの挿入が難しいため、図10に示すような容器の中央の太い部分で左右2つに分かれるタイプの容器を用いている。容器内で試料と賦活ガスが効率良く接触し均質に賦活反応を進行させるために、回転時に試料が攪拌するように2、3枚の邪魔板を取り付けている。

賦活ガスの二酸化炭素や空気の供給方法は各ガスが充填されたボンベと流量計を用意すればよい。水蒸気の供給方法は筆者の実験室では図11に示すような装置を用いている。デジタル表示のマイクロ定量ポンプにより水を一定流量で気化容器内に送り込む。気化容器にはバンドヒーターが取り付けられており容器は150～200℃に保っている。注射針を通して容器の上部から滴下された水は瞬時に気化する。一方、容器には2本のパイプが

図11 水蒸気発生装置

取り付けられており、一方は窒素ボンベに、もう一方は回転炉につながっている。気化容器で発生した水蒸気は窒素ガスとともに回転炉に導入される。炉に導入される前に水蒸気が凝縮して水にならないように、気化装置と炉との距離をできるだけ短くすること、途中の配管を加熱しておくことも必要である。

定量ポンプはチューブをローラーでしごくことによって送液する方式のポンプであり、ローラーの回転速度やチューブの太さを変えることによって流速を変えることができる。流量はリアルタイムでデジタル表示されるため使いやすい。

水蒸気発生方法として定量性は劣るが簡単で安価な装置による方法もある。用意するのはウォーターバスと三ツ口フラスコである。三ツ口には温度計と先端に散気球が付いたガラス管を挿入し、残りの口から発生した水蒸気を取り出す。98℃などの高温で保たれたウォーターバスに水が入った三ツ口フラスコを浸け、フラスコ内の水の温度が上がったところで一定流量の窒素ガスを散気管からバブリングさせる。このとき蒸発した水蒸気を窒素ガスとともに出口から取り出し賦活炉に導入する。水蒸気の発生量はウォーターバスの温度と窒素ガスの流量で決まる。予備実験により水蒸気発生量を確認しておく必要がある。実際に発生した水蒸気量は実験後にフラスコ内の水量を量ればよい。

数g以下の少量の試料について賦活実験を行いたいときは管状電気炉を使用するとよい。均一温度帯をきっちと確保するには最低300mm以上の長さの炉が欲しい。管状炉に直径40～60mm、長さ400～500mm程度のステンレス製あるいは石英製の管を通し、両端はガスの導出入用のパイプを通した耐熱性の栓で塞ぐ。一方から賦活ガスを導入し、他方から排ガスを出す。試料は小型のステンレス製あるいは磁製ボートに入れ、炉の中央部に設置する。本炉では試料を攪拌できないため、賦活ガスとの接触効率を高めるためには、ボートの深さはできるだけ浅いものにし、試料を広い面積に広げるとよい。

さらに試料が少ないときは大容量タイプの熱天秤装置を使用するとよい。熱天秤は上皿式と下吊式があるが、大容量のときは試料を入れる容器を吊り下げる方式がよい。例えば真空理工(株)製熱天秤装置(TG-7000VHT)などがある⁸⁾。試料室の容積は約1L弱で、試料容器には1g程度の試料を入れることができる。昇温速度は速く100℃/minも可能である。雰囲気ガスには窒素、窒素+酸素、空気などガス組成を変化させることができる。本装置

は試料の賦活だけでなく、反応に伴う試料質量の経時変化を測定できる。

4.2.2 賦活操作

賦活原料となる炭化物の量は筆者は通常10gにしている。炭化物の粒子サイズは賦活反応速度に大きく影響するため、JIS標準ふるいを用いてある程度揃えておく必要がある。粒子サイズの分布範囲は狭いほうが賦活実験にはよいが、全炭化物量から採取できる量が少なくなってしまう。筆者は0.50～2.00mmあるいは1.70～5.60mm程度にしている。

炭化物試料を図9のロータリーキルンに挿入し、窒素ガスを200mL/min程度の流量で流しながら5℃/minの速度で所定の賦活温度まで昇温する。賦活温度に到達したら窒素ガスの導入を止め、水蒸気と窒素ガスの混合ガスを導入する。水蒸気の流量は試料によって変えるべきであるが、筆者はまず1g水/h・g炭の水を水蒸気として導入している。炭化物量が10gで2時間賦活のときは、合計20g水を導入している。この流量はあくまで目安であり、得られた活性炭の収率から判断して適当に流量は変えなければならない。場合によっては1時間当たりの水量は炭化物質量の1/2程度のほうがよいこともある。

賦活時間は20～200minの範囲で変えるが、ヤシ殻炭から比表面積が1000m²/g程度のヤシ殻活性炭を製造するには、約120～150min程度の賦活時間でよい。ただし炭化物の粒子サイズが0.5mm以下のように小さいときは短い賦活時間で足りる。

所定時間の賦活が終了すると賦活ガスの導入を止め、再び窒素ガスのみを導入し、電気炉の蓋を開け冷却する。送風機を用いて強制的に冷却すると30分程度で100℃付近まで下がるので、窒素ガスの導入を止め、回転式容器を炉から取り外す。容器を立てて入口から活性炭を出す。ロータリーキルンの回転は賦活時だけでよく、昇温や冷却時は試料の粉化を低減するために静止してもよい。

賦活温度は賦活ガスの種類により異なるが、800～1000℃の範囲で50℃か100℃間隔で変化させる。賦活温度が高くなるほど反応速度が速くなるので、賦活時間を短く設定しなければ過賦活が起これ、すべての原料がガス化してしまい活性炭の収率が0になることがあるので注意が必要である。

二酸化炭素賦活や空気賦活の場合も水蒸気賦活と基本的に同じであり、水蒸気の代わりにそれぞれの賦活ガスを導入すればよい。10～20mL/min・g炭化物の流量で賦活を行っている。賦活度を変化させるには通常は賦活ガス流量を固定して賦活時間を変えて実験を行っている。もし賦活時間の変化だけでは調節が効かないときは賦活ガスの流量も変えたほうがよい。

4.2.3 賦活操作の評価

賦活収率Y_A(%)は次式から求める。

$$Y_A = (W_A/W_C) \times 100 \dots\dots\dots(10)$$

ここでW_Cは原料である炭化物の乾燥質量であり、W_Aは活性炭の乾燥質量である。賦活時間と賦活収率の関係をグラフにプロットしながら賦活実験を行うことを勧める。賦活時間とともに収率は低下するので、賦活時間を変えたときグラフから予想さ

れる収率と一致するかの確認が重要である。大きく外れるようなことがあれば賦活操作の誤りや装置の故障などが考えられる。

活性炭の吸着性能評価はJIS K 1474 活性炭試験方法に記載されているヨウ素吸着性能を求めるのが短時間で比較的正確に評価できる方法である。賦活収率とヨウ素吸着性能の関係も常にグラフ化しておいたほうがよい。ガス賦活反応は固体炭素のガス化によるマイクロ孔の生成であるため、収率低下はヨウ素吸着性能の向上を意味している。グラフから予想されるヨウ素吸着性能を示しているかを確認しなければならない。収率は低下しているのにヨウ素吸着性能が予想値ほど向上していない場合は、賦活操作が不調であった可能性がある。もちろん、原料が黒鉛のように賦活されにくい材料であれば、賦活ガスにより表面炭素のみのガス化が起こり、内部まで細孔が発達しないことがある。

最適賦活条件を調べるには研究目的によって評価方法を選ばなくてはならない。まず活性炭の収率は高いほうがよいが、(10)式による評価だけでなく、(9)式の炭化収率も考慮した出発原料基準の収率も重要である。吸着性能評価においても、活性炭単位質量当たりの吸着性能だけでなく、出発原料の単位質量当たりの吸着性能も評価しなければならない。

賦活条件と得られる活性炭の収率、細孔特性、吸着性能との関係は筆者らの研究報告などを参考にされたい。賦活ガスの種類の影響⁹⁾、炭化物の形状とサイズの影響¹⁰⁾、賦活時間と細孔特性^{(11)・(12)}、各種原料^{(13)・(15)}、空気賦活^{(16)・(18)}、薬品賦活^{(19)・(21)}、炭化^{(22)・(23)}など。

4.3 薬品賦活方法

塩化亜鉛賦活、リン酸賦活、アルカリ賦活などの薬品賦活では賦活中に腐食性ガスが発生するため、使用する炉は腐食性ガスと発熱体とが接触しない管状炉などがよい。塩化亜鉛溶液を含浸させた試料を磁製ルツボや石英管やステンレス容器に充填し、これを管状炉の中央部に静置し昇温する。発生したガスは炉外に排気させる。

塩化亜鉛溶液の添加量は、乾燥した鋸屑質量の3倍容量(例えば10gの乾燥鋸屑に対して30mLの塩化亜鉛溶液)であり、塩化亜鉛濃度は乾燥鋸屑の質量の3倍量(30g)程度がよい。濃度は1~4倍量の範囲で変化させると最適濃度がわかる。

塩化亜鉛溶液と乾燥鋸屑を十分に混和し4h程度放置後、反応容器に充填し、窒素気流中で10℃/minの速度で所定の焼成温度まで昇温し、60分保持する。焼成温度は600℃が最もよく、変化させる範囲は500~700℃程度でよい。焼成後、窒素気流中で冷却し反応容器から活性炭を取り出す。焼成後の活性炭は水中に投じ、塩酸酸性の水溶液(約2%)で数回、さらに亜鉛イオンがなくなるまで温水で繰り返し洗浄する。

リン酸賦活の場合も塩化亜鉛賦活と同様に、乾燥鋸屑にリン酸水溶液を加え十分に混和する。リン酸の含浸率は乾燥鋸屑の質量の約1.7倍がよい。焼成温度は400~600℃で、塩化亜鉛賦活よりも低く設定する。洗浄は熱水で行う。

水酸化カリウムを用いたアルカリ賦活は次のように行う。コークスやプラスチックの炭化物などの原料を粉碎し、これに質量で4倍量の水酸化カリウムを加えよく混和し、反応容器に充填し、窒

素ガスを200mL/minの速度で流しながら30分で200℃まで昇温し1時間保持し、その後30分で500℃まで昇温し1時間保持する。この間に(4)式の脱水反応を起こさせる。その後1時間で800℃まで昇温し100分保持し、賦活反応を起こさせる。その後1時間で冷却し活性炭を取り出し、多量の蒸留水で十分に洗浄する。800℃まで昇温すると金属カリウムが生成している可能性があるので取り扱いに注意が必要である。

5. おわりに

本稿では実験室において活性炭を製造する方法として主として回分式について解説した。一方で連続式賦活装置があるが、大量に製造したい場合、あるいは工業的な製造を目的とした製造方法の検討の場合などには連続式がよいであろう。ある材料が活性炭の原料になり得るかどうかの検討、どのような細孔特性をもった活性炭になるのかを調べるには回分式がよいであろう。回分式であっても反応容器のサイズを大きくして、数回賦活を行えば1kg程度の活性炭の製造は可能である。

10gの炭化物から出発すれば約5gの活性炭を得ることができ、比表面積や細孔容積などの一通りの細孔特性値と、吸着剤として利用したい物質に対する吸着除去特性の評価など応用実験が行える。熱天秤を用いた方法では得られる活性炭の量は100mg程度になり、細孔特性のみの評価となる。理想的には30g程度で賦活をしたいところであるが、必要な炭化物量が多くなり、炭化操作時に発生する煙の対策が十分でないと難しい。

炭化と賦活を同じ炉で連続して行うことも可能であるが、炭化時には多量のタール状物質が発生し炉や配管部に付着する。賦活時にはほとんどタール状物質が発生しないので炉の汚れは少ない。したがって筆者は炭化と賦活はそれぞれ専用の炉を使用している。

本稿では述べなかったが、粒状活性炭の製造の一工程として造粒がある。工業的には硬い活性炭を製造するためのさまざまなノウハウがあるが、実験室的にはピッチなどのバインダーを粉末状炭化物に加え混練して押し出し成形機で円柱状に成形する。成形物を炭化および賦活をすれば活性炭になる²⁴⁾。

活性炭の高表面積化あるいは特徴ある細孔径分布を目的として、薬品賦活後にさらにガス賦活を行うこともある。さまざまな賦活技術の組み合わせ、炭化技術と賦活技術の組み合わせ、新しい原料の開発、細孔径制御²⁵⁾など、従来になかった特性を有する活性炭の製造はまだまだ可能性がある。本稿が新活性炭の開発に少しでも役立てば幸いである。

文 献

- 1) K. Hayashi, I. Abe, S. Nakano, T. Hirashima and M. Kitagawa, *Kagaku to Kogyo* **58** (1984) 293-298 [in Japanese].
- 2) 松浦一志, 音羽利郎, 活性炭の応用技術(立本英機, 安部郁夫 監修)(2000), p. 49, テクノシステム.
- 3) K. Muroyama, J. Hayashi, A. Sato and S. Takemoto, *TANSO* **1996** [No.172] 95-99 [in Japanese].
- 4) 安部郁夫, 活性炭の応用技術(立本英機, 安部郁夫 監修)(2000), p.117, テクノシステム.

- 5) 西野 博, 新版活性炭 基礎と応用 (真田雄三, 鈴木基之, 藤元 薫 編), p.56, 講談社サイエンティフィク.
- 6) 石崎信男, 活性炭の応用技術 (立本英機, 安部郁夫 監修) (2000), p.57, テクノシステム.
- 7) 特公昭38-16114 ; 西野 博, 新版活性炭 基礎と応用 (真田雄三, 鈴木基之, 藤元 薫 編), p. 60, 講談社サイエンティフィク.
- 8) T. Kitamura, S. Matsumoto and H. Katayama, *Mokuzai Gakkaishi* **48** (2002) 272-279.
- 9) I. Abe, S. Iwasaki, K. Asami and J. Senda, *TANSO* **1996** [No.208] 114-119 [in Japanese].
- 10) S. Iwasaki, T. Hasegawa, K. Ohya, Y. Shibutani and I. Abe, *TANSO* **2005** [No.220] 270-275 [in Japanese].
- 11) S. Iwasaki, T. Fukuhara, I. Abe, J. Yanagi, M. Mouri, Y. Iwashima, T. Tabuchi and O. Shinohara, *Synthetic Metals* **125** (2002) 207-211.
- 12) I. Abe, T. Fukuhara, J. Maruyama, H. Tatsumoto and S. Iwasaki, *Carbon* **39** (2001) 1069-1073.
- 13) S. Iwasaki, T. Fukuhara, Y. Yoshimura, R. Sakaguchi, Y. Shibutani and I. Abe, *SEN'I GAKKAISHI* **57** (2001) 359-363.
- 14) I. Abe, K. Sumino, M. Kawaguchi and S. Iwasaki, *Kagaku to Kogyo* **77** (2003) 478-484 [in Japanese].
- 15) I. Abe, S. Iwasaki, K. Asami and J. Senda, *TANSO* **2003** [No.208] 114-119 [in Japanese].
- 16) I. Abe, T. Tabuchi, O. Shinohara, S. Iwasaki, N. Kawasaki and S. Tanada, *Environ. Sci.* **13** (2000) 580-585.
- 17) I. Abe, J. Maruyama, T. Fukuhara and S. Iwasaki, *Kagaku to Kogyo* **74** (2000) 442-447 [in Japanese].
- 18) I. Abe, M. Hitomi, N. Ikuta, H. Tatsumoto and Y. Kera, *TANSO* **1996** [No.173] 137-141 [in Japanese].
- 19) I. Abe and S. Iwasaki, *Kagaku to Kogyo* **75** (2001) 437-440 [in Japanese].
- 20) 北川睦夫, 大阪市立工業研究所報告 **29** (1961).
- 21) K. Muroyama, J. Hayashi and S. Takemoto, *TANSO* **1995** [No.166] 34-39 [in Japanese].
- 22) I. Abe, S. Iwasaki, Y. Iwata, H. Kominami and Y. Kera, *TANSO* **1998** [No.185] 277-284 [in Japanese].
- 23) I. Abe, M. Hitomi, N. Ikuta, I. Kawafune and Y. Kera, *TANSO* **1996** [No.171] 18-23 [in Japanese].
- 24) K. Hayashi, I. Abe, S. Nakano, T. Hirashima and M. Kitagawa, *TANSO* **1984** [No.119] 185-189 [in Japanese].
- 25) I. Abe, *TANSO* **2005** [No.218] 197-201 [in Japanese].