

最近の活性炭をめぐる話題



中野重和*

Recent Topics on Activated Carbon

Key Words : Activated Carbon, Adsorbent, High Surface Carbon, Carbonaceous Materials

1. 活性炭とは

活性炭は大容量の媒体中からの微量成分の吸着に適した材料であり、吸着だけでなく分解（触媒）能や多孔質担体としての機能も有している。電子材料や医療材料のように機能材料として利用されているほか、環境浄化用材料として水質汚濁の分野や高度浄水処理・給水栓水質変換などの飲料水処理に利用され、大気汚染の分野では排ガス処理、有害ガス処理、ガソリン・有機溶剤回収、室内空気清浄、悪臭防止などへの適用がみられ、土壌浄化の分野への利用もみられる。

活性炭は形状、細孔径分布、表面官能基などによって分類できるが、活性炭なる材料の定義は必ずしも明確ではない。炭素を主な構成元素とし、大きな表面積に起因する吸着性能を有する多孔性材料の総称とすることができるが、表面積や吸着性能を定量的に表現して定義されているわけではなく、構成単位とされる微晶質炭素の黒鉛化の進行度合いで活性炭と呼ぶか否かが区別されているわけでもない。活性炭の細孔は0.1nmから1000nmの大きさにわたって存在し、ミクロ孔、メソ孔、マクロ孔に分類される。細孔径は一般に分布を持っており、原料と

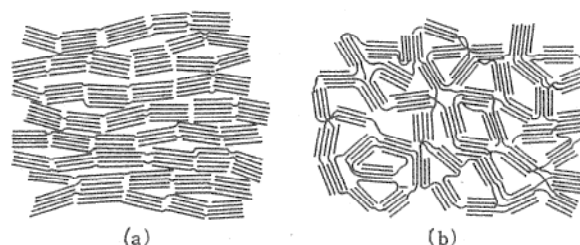


図1 微晶質炭素の構造モデル (Franklinによる)
(a) 易黒鉛化炭素 (b) 難黒鉛化炭素

賦活方法、賦活条件に左右される。細孔径分布の幅を制御することにより分子ふるい機能を持った活性炭や、水処理用のように幅広い吸着質分子に対応できる分布を持った活性炭を製造することも可能である。その表面は灰分として残留する無機成分と微晶質炭素の端面に担当する部分に結合する官能基によって特徴づけられる。

加熱して炭化し得る物質は全て活性炭の原料となり得るので、天然および合成の有機物を原料として製造される最近の活性炭の性質は、賦活の方法にも依存して広範囲にわたり変化に富んでいる。

2. 製造方法と原料の変遷

活性炭の製造方法は大きく分るとガス賦活法と薬品賦活法に分類される。賦活とは炭化された原料をガス化あるいは化学反応によって多孔質炭素を作り出す過程を意味する。ガス賦活法では燃焼ガスや水蒸気が酸化性ガスとして利用される。技術的にはほぼ確立されており、製造収率などが重視される。薬品賦活法では、リン酸



*Shigekazu NAKANO
1947年1月16日生
1971年京都大学大学院工学研究科
衛生工学専攻修士課程修了
現在、大阪市立工業研究所、研究
副主幹、工学博士、生産環境工学
TEL 06-969-1031 (内 334)

や塩化亜鉛のように脱水作用が細孔生成の主なる機構となる場合と水酸化カリウムのように微晶質炭素の層間への侵入作用が主なる機構となる場合とがある。

原料の選択と製造方法によって活性炭の細孔径分布と表面性状はかなり異なる。工業薬品としての活性炭の分類を表1に示した。薬品賦活

表1 活性炭の分類

原料	賦活方法	賦活剤	形状
木炭(素灰)	ガス	水蒸気	粉末状
石炭		燃焼ガス	粒状(破碎状)
椰子殻		(CO, CO ₂)	粒状(円筒状, 球状)
PAN樹脂	薬品	塩化亜鉛	繊維状
Phenol樹脂		りん酸	(フェルト, クロス, シート)
ピッチ		水酸化カリウム	成形(ハニカム)

により製造した活性炭は強度を高くできないので、多くは粉末活性炭として液相利用が中心である。アルカリ賦活法による高表面積活性炭は、BET表面積が従来の活性炭に比べて2-3倍と極めて高い数値を示すことが知られており、その微細構造が他の賦活方法による場合とは異なると考えられている¹⁾。

繊維状活性炭はメソ孔やマクロ孔はほとんど発達せず、表面にマイクロ孔が直接存在するため、吸着速度の速いことや脱着し易いことが特徴であり、有機溶剤回収などの分野に利用されている。合成樹脂やピッチの繊維化された原料から黒化と呼ばれる炭化工程をへて製造される。原料が高価であることと繊維強度を維持するために製造工程が増えるためコストは粒状活性炭に比べて10倍以上高く、費用-効果比の高い利用法が不可欠である²⁾。

活性炭の製造原料は木質系、石炭系、果実穀系が主流であるが、最近では資源有効利用の観点から、様々な有機性廃棄物の活性炭化の試みがみられる。廃棄物が活性炭原料として適当か否かを判断する場合、工業分析(揮発分、固定炭素、灰分)による原料組成の確認と不純物の分析による判定がなされ、賦活による収率や純度に関する基本的な情報を得る。廃棄物からの活性炭製造は、既存原料からの製造に比べて吸着性能や不純物含有量の点で不利になることが多い。分離・精製という活性炭の用途からみると、結局原料の選別や精製が必要になり、そのために製造工程がより煩雑となるなど課題は多いのが実状である。下水汚泥や廃タイヤから製

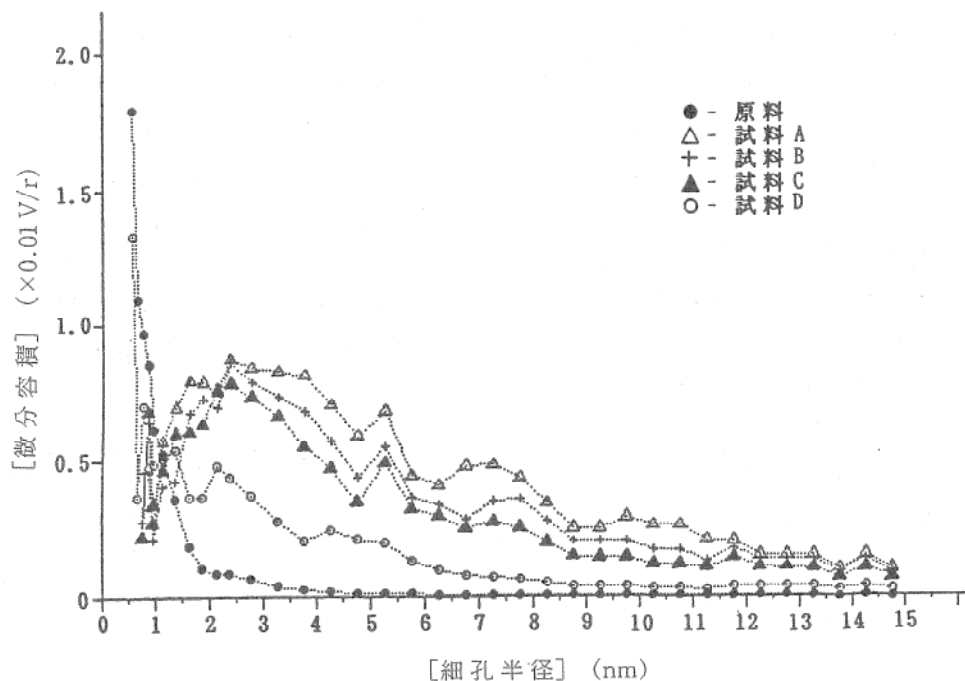


図2 高度水処理用に開発された粒状活性炭の細孔径分布³⁾
(水中フミン質吸着量の大きい褐炭を原料とする粒状活性炭)

造を試みた事例からも、性能を市販活性炭のレベルに高めることはかなり困難であった。

廃棄物よりは未活用資源としての褐炭を原料として製造した活性炭には細孔径分布に関し興味深い特性が得られている⁴⁾。すなわちトリハロメタンの生成原因となる水中フミン質の吸着量が相対的に優れた活性炭を得ることができ、浄水高度処理などの大量用途が期待される。褐炭は水分・灰分・揮発分が高く、強度も得難いところから活性炭原料として問題があるが、ここに示したようにフミン質のような高分子量成分の吸着には市販活性炭よりも優れた性質を示す。今後この様な分野への利用が図られて行くことが期待される。

現在わが国では1992年度で年間約8万トン(日本無機薬品協会調べ)が生産され、そのうち6万トン弱が粒状活性炭、2万トン強が粉末状活性炭である。

3. 機能材料としての最近の利用

【電気二重層キャパシタ】最近の電子機器にはマイコンによる予約機能などが付与されるため、一次的な停電に対処できるようなバックアップ電源が必要とされ電気二重層キャパシタが組み込まれている。電気二重層キャパシタには大

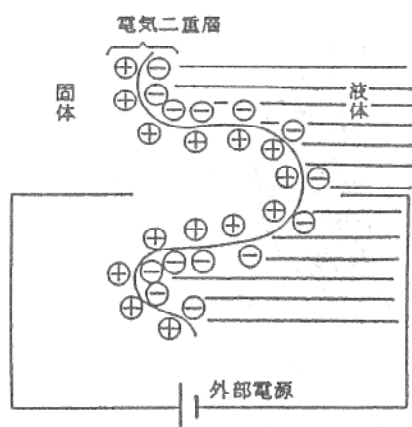


図3 電気二重層キャパシタの構造モデル⁵⁾

きな静電容量が必要なためアルミニウムなどの導電性膜が蒸着されるが、その分極性電極に高表面積活性炭が利用されている。このほか活性炭は空気電池の陽極としても活用されている⁶⁾。

【血液浄化】血液を直接活性炭と接触させて

毒物や異物を除去させる試みは血小板の減少などの問題があり臨床応用は困難であったが、表面をメタクリル酸ヒドロキシエチルなどで被覆したものは薬物中毒や腎不全症の血液かん流法として治療に利用されている。また透析を続けることによってある種の中分子量物質の蓄積が懸念されているがその除去にも活性炭は役立っている。さらにDDS(薬物伝送システム)としてリンパ組織への抗ガン剤の輸送にも活性炭を利用する試みが知られている⁶⁾。

【化学カイロ】化学(使い捨て)カイロは寒期の体温保持や医療目的に利用されているが保温性能向上のために活性炭が役立っている。活性

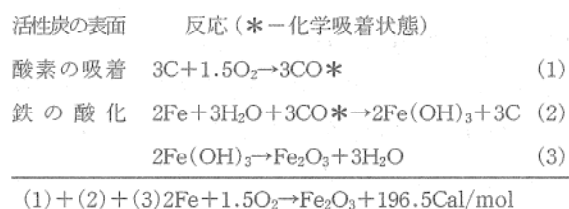


図4 化学カイロの原理⁷⁾

炭は酸化鉄による発熱のための酸素吸着の場と徐放機能の維持の目的に使用されている⁷⁾。

【PSA】空気分離や二酸化炭素濃縮にはPSA(圧力スウィング吸着)技術が有効であるが、これには分子ふるい機能をもつ活性炭が利用されている。水素-一酸化炭素系では平衡分離型で、空気分離では速度分離型で活性炭に対する吸着容量の差が利用されている。

【溶剤回収】有機溶剤の回収にはその再利用が可能で省資源的であるところから活性炭による吸着回収技術が広く用いられている。適用にあたっては、ガス中の水分の影響や高沸点成分の吸着による性能劣化、吸着飽和活性炭の発火安全性、スチレンのような重合性ガスへの対策、回収ガスの品質、回収分離水の処理などに留意すべきである。また自動車ガソリン蒸散防止にはキャニスタが用いられ吸着(停車時)と脱着(走行時)のモードによりガソリンが有効利用されている。給油時の蒸散防止を図るためにも活性炭の利用が検討され、装置容積あたりの吸脱着性能のより高い活性炭の開発が求められている。

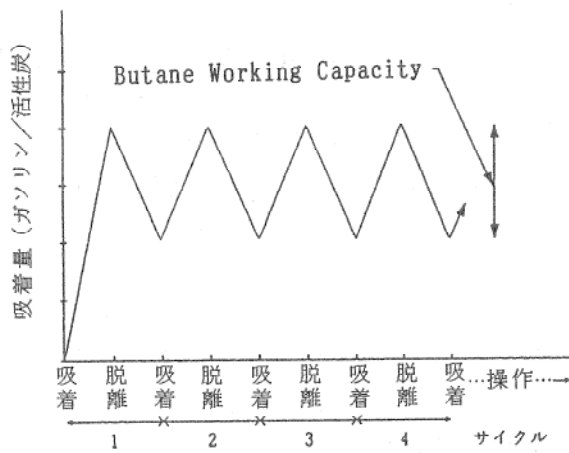


図5 ガソリン蒸散防止用活性炭に求められる性能-BWC(ブタン有効吸着能)の大きいことが望ましい

〔閉鎖系空間空気浄化〕事務所や自動車，住宅内で使用される空気清浄装置はタバコほか微量でかつ様々な成分を除去することが期待される．活性炭はフィルターで浮遊粉塵などを除去したあと脱臭などの機能を付与する目的で使用される．米国では屋内空气中ラドンによる健康リスク低減のために活性炭フィルターが有効と評価されている．また事務所では複写機などから発生するオゾンを分解する目的にも使用されている．

このような用途は一般に装置が小型であり，吸着剤の再生が経済性を持たないこととその寿命を判定することが困難なことが課題である．

4. 環境浄化用材料としての展開

〔排ガス処理〕大規模な排煙脱硫は，湿式法が主流となり技術的に確立されているが，乾式脱硫においては活性炭法が知られている．この方法は活性炭が触媒的に二酸化硫黄を硫酸に変換する作用を利用するもので，硫酸が回収される．

排ガス温度が140-150℃付近の比較的低温のガスに対してはアンモニア添加による同時脱硝技術も開発されている．活性炭は酸化反応の触媒となることが多く，脱硝は困難と考えられてきたが，銅を添着したPAN系繊維状活性炭でNOからN₂への還元が知られている⁸⁾．

有機ハロゲン系溶剤については，成層圏オゾン層破壊ガスとしての特定フロンや1,1,1-ト

リクロロエタンが95年末で生産中止という事態を迎えているが，代替フロンや塩化メチレン，トリクロロエチレン等については，高価格化や排ガス規制のため閉鎖系での使用や回収利用がより一層求められ活性炭が活用されることになろう．有機ハロゲン系溶剤の場合は水蒸気再生による回収時の分離水の処理を避けるため，乾式での回収も試みられている．

〔悪臭防止〕人間が不快と感じる臭気物質は，化学的にみて無機性ガスから有機性ガス，酸性ガスから塩基性ガス，極性ガスから無極性ガスとその性質は多様である．このように多様な悪臭成分に対応するためには幅広い脱臭スペクトルをもつ材料が必要となるが，活性炭では薬品の添着によってその解決が図られてきた．添着の技術は様々であるが，吸着質と化学反応する物質を添着する場合と触媒活性を付与する場合とがある．またアンモニアと硫化水素，メルカプタンが適切な濃度で共存すると両者を効果的に除去できることが知られている．

一方添着する薬品には銅やマンガンなどの重金属があり，廃棄する場合には環境汚染防止上の対策が必要である．著者らが考案した微生物-活性炭複合担体は，包括固定化により容易に製造することができ，高分子ゲルによる吸収，微生物による生分解，活性炭による吸着と3つ

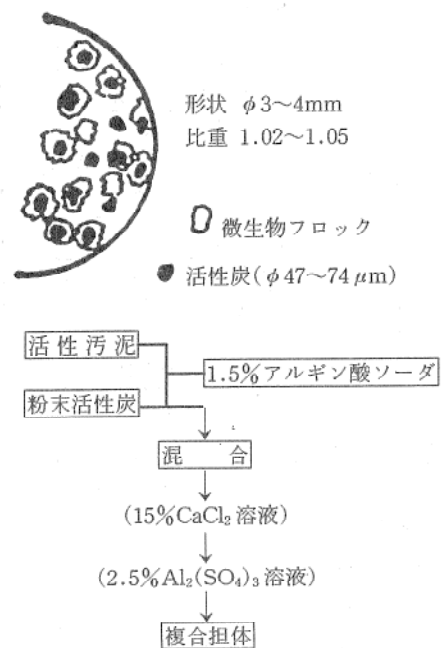


図6 微生物-活性炭複合担体¹⁰⁾

のメカニズムが期待できるので多様な悪臭成分ガスに幅広く有効である¹⁰⁾。

〔飲料水〕給水栓末端に取り付ける浄水器用の活性炭は残留塩素臭やかび臭を取り除くことが主目的であるが、その機構は前者は触媒作用、後者は吸着作用と異なる。異臭味物質に比べてトリハロメタンの吸着容量は低いため給水栓末端で効率的に除去することが現状では困難である。このため熱水や減圧による再生を組み合わせた装置が考案されている。また残留塩素が分解し有機物が吸着すると微生物増殖の温床となるが、これを防止するために銀を添着して静菌作用を持たせるなどの工夫がなされている。

〔浄水高度処理〕水道水の原水となる河川や湖沼水の汚濁に対して浄水場ではオゾンと粒状活性炭を組み合わせた処理施設が導入されている。この方法は生物活性炭法と称されており、活性炭は吸着剤としてばかりでなく好気性微生物の担体として用いられ、活性炭自体も装置内で生物再生を受けると考えられており、吸着剤として想定される寿命の数倍以上使用できる特

徴がある。

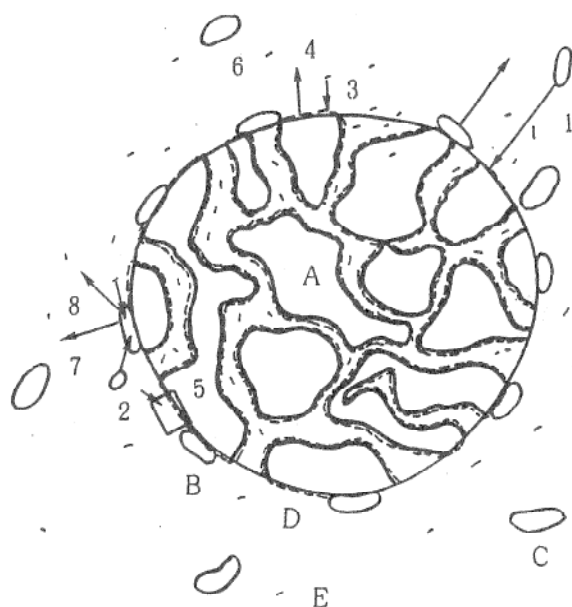
〔廃水処理〕粒状活性炭を用いる色や泡、油分、CODなどの有機物除去を目的とした高度処理・再利用が普及しており、最近規制対象となった揮発性有機物に対しても有効な材料となる。使用済みとなった活性炭は一般に加熱再生して再利用される。粉末活性炭については、これを活性汚泥法の曝気槽へ投入し活性汚泥とともに循環させることによって生物処理機能の安定化にも役立つ処理方法がある。従来の高度処理方式に比べ、活性炭の注入量を流入水質に応じて制御できる利点もあるので、高度処理導入にあたって適用される事例がみられるようになった。

〔埋立地浸出水〕廃棄物埋立からの浸出水には様々な物質が含まれており、COD、窒素、リンといった総括水質指標や栄養塩だけでなく、慢性毒性などが問題となる個別の物質の存在に注意が必要である。従来の埋立地浸出水の処理は凝集沈澱と生物学的酸化の組み合わせが主流であるが、微量有機汚染物質対策には活性炭の活用が必要となってきた。

〔有害廃棄物による地下水汚染〕過去に不適切に埋立てられたり投棄された廃棄物が長期間にわたり存在し続けることによる土壌や地下水の汚染が指摘されてきている。米国では汚染土壌の入れ替えなど大規模な浄化対策が取られているが、汚染土壌中の揮発性有機物には活性炭による回収が試みられている。活性炭吸着法の適用は汚染地下水を直接通水する場合と曝気後の気相で捕集する考え方とがある。

5. おわりに

活性炭は古くて新しい材料である。Active carbon なる術語の用いられた時期をもって定めることにすれば、1900年に製造特許がみられるように今世紀初頭から登場してきた材料である。現在では吸着性、多孔性、触媒性などの機能が活用され、先端産業から環境産業まで様々な用途が展開されている。また様々な用途展開からの材料特性への要求も幅広いものがあり、分離操作の発展にも呼応している。活性炭の性能向上と適用事例の変遷を眺めれば、各時代に



- | | |
|---------------|------------|
| 1: バクテリアの吸着 | A: 活性炭 |
| 2: バクテリアの脱着 | B: 吸着バクテリア |
| 3: 分子の吸着 | C: 水中バクテリア |
| 4: 分子の脱着 | D: 吸着分子 |
| 5: 吸着分子の微生物分解 | E: 水中分子 |
| 6: 水中分子の微生物分解 | |
| 7: バクテリアの分解 | |
| 8: バクテリアの成長 | |

図7 生物活性炭のモデルと機能

おける産業発展を支える材料としての側面が見えてくる。現在では活性炭は電子材料や医療用材料など先端技術を支える材料であるとともに、大気や水といった環境媒体の浄化用材料としての利用が拡大していくものと考えられる。

6. 参考文献

- 1) 音羽利郎：科学と工業 64,331 (1990)
- 2) 石崎信夫：分離技術 14,13 (1984)
- 3) 中野重和, 田村知子, 山下満郎：科学と工業 66,358 (1992)
- 4) 中野重和, 田村知子, 松本勝美, 林勝巳：
科学と工業 67,405 (1993)
- 5) 西野敦, 吉田昭彦：科学と工業 59,382 (1985)
- 6) 萩原明於, 高橋俊雄, 沢井清司, リンパ学 14,94 (1991)
- 7) 松本全司, 福井輝男：粉体工学会誌 28, 765 (1991)
- 8) 持田勲：活性炭技術研究会資料 No.104 (1991)
- 9) R. Bocanegra, P. K. Hopke : ACS Symp. Ser. No.331, 560 (1987)
- 10) 中野重和：化学工学会第57年会 (1992.4.)

