

炭の吸着のひみつ

大阪市立工業研究所
吸着化学研究室研究主任

安部 郁夫

平成 7年 7月21日，林産試験場職員の研修として，表題の講演会が開催されました。講演者の方のご了解を得ましたので，講演内容の要旨を紹介します。

はじめに

私は大阪市立工業研究所に入って20年余りになります。主に活性炭の製造と，その排ガスや排水処理方面などの公害対策への応用，いろいろな有機化合物の化学構造と吸着との関係など，吸着に関する基礎的な仕事について研究を行ってまいりました。

活性炭の仕事をしている関係上，数年前からの木炭ブームの中で，外部から木炭に関する問い合わせがいろいろありました。私はあまり木炭についての知識がなかったので，文献を調べました。すると，木炭の燃料としての文献はありましたが，吸着剤など燃料以外の目的で木炭を使う文献はあまりありませんでした。そこで数年前から活性炭の研究と同じような手法で木炭の物性，特に吸着に関する研究を行ってまいりました。

本日は活性炭や木炭という多孔性炭素材の孔の構造がどういう分布をしているのか，表面の化学的性質はどうなっているのか，そしてそれらと吸着との関係についてお話しします。また林産試験場で油吸着材を研究しているということですので，特に液相での吸着を中心としてお話しします。

吸着剤の性能を決めるもの

吸着剤の特性は三つの物性で評価できます。その一つは表面積です。表面積が大きいと吸着剤の性質がよくなります。二つ目は孔の大きさです。

そして三つ目は表面の化学的な極性（表面が親水性なのか疎水性なのか）です。

活性炭といっても，いろいろなものがあり，塩化亜鉛賦活の活性炭，水蒸気賦活の活性炭，繊維状活性炭，あるいは分子ふるい活性炭などがあります。表面積は，塩化亜鉛賦活炭で数百～2,000 m^2/g ，繊維状活性炭で2,500 m^2/g ほどですが，3,000～4,000 m^2/g にもなる「スーパー活性炭」とか，「高表面積活性炭」という製品も出ています。木炭はヤシ殻炭に比べて孔や表面積が小さく，表面は極性が低いものです。

活性炭の孔の構造や結晶構造がどうなっているのかは，研究がまだまだ進んでおらずよく分かっていませんが，部分的に黒鉛のような層状構造，すなわち網目構造の数枚の積み重ねの結晶子が存在していて，それらが絡みあった構造ではないかと言われています。結晶子の間の非晶質のすき間が吸着の座席になっているということです。水蒸気賦活の活性炭は，水蒸気によって表面の固体の炭素がガス化してはずれ，壁が薄くなってきます。かなり賦活を進めると，重量当たりの表面積が大きくなり，かさ高になります。実際に使う時には容積が重要になります。ですから重量だけで評価するのは適切ではありません。

賦活の過程で，木炭の表面を活性化します。孔の構造にはマクロ孔，メソ孔，マイクロ孔がありますが，吸着が起こるのはマイクロ孔です。マイ

ク口孔の大きさは 2nm以下、メソ孔というのは 2 ~ 30nmです。吸着が起こるのは 5nm以下で、メソ孔でも若干起こりますが、マイクロ孔が主です。たんぱく質のように大きな分子ではもっと大きい孔に吸着しますが、水処理の対象にはあまり大きい分子はありません。

繊維状活性炭にはフェノール系のもの、レーヨン系のもの、PAN（ポリアクリロニトリル）系の繊維から炭化して賦活したものがあります。この繊維の孔はマイクロ孔のような小さい孔が開いています。繊維状でないものは、ずっと奥の方へ拡散していく必要があるため、吸着速度は遅くなります。ところが、繊維状活性炭は直接マイクロ孔に入りますので、吸着速度は粒状活性炭より速いのですが、同時に脱着速度も速いのです。ガス吸着を行い、吸着・脱着を繰り返していく場合には、吸着速度、脱着速度がともに速い方が効率が良いので、こういうものが使われます。

活性炭の性能評価

活性炭の性能評価法は、JIS に定められています。1991年にJISの改訂がありました。改訂の中身は、この吸着性能に関する吸着等温線を測って評価しなさいということです。もう一つの性能評価法としては水道用粉末活性炭試験方法があります。大阪などでは高温のために夏場浄水場で、プランクトンが異常発生して非常に水が臭くなります。このカビ臭をとるために活性炭を使うのです。この微量物質の吸着能を評価する方法として、昔河川にたれ流しにしていた洗剤のドデシルベンゼンスルホン酸(DBS)を用います。DBSの発泡限界は 0.5ppmですので、この試験法では 1l の 5 ppmのDBSを 0.5ppmまで濃度を下げるのに必要な活性炭の量 (mg) という単位で吸着性を評価します。ですからこの値が小さいものが吸着性が高い活性炭ということになります。一応、水道協会での選定では50以下ということになっています。

同様にフェノール価（水中の臭いの代表としてフェノールを用いる）というDBSより小さい分子の濃度で表すものがあります。100ppbまで下げ

るのに必要な活性炭の量とか 10ppbまで下げるのに必要な活性炭の量ということになりますが、フェノール価を25以下にできるような活性炭を製造するのは、けっこう難しいのです。

一方、ヨウ素吸着性能を測れば吸着剤の表面積が分かります。市販されているのはヨウ素値 150以上の吸着剤です。ヨウ素吸着1,000以上の活性炭の表面積は1,000m²/g以上です。

活性炭や木炭の元素分析をすると、炭素が90数%です。次に多いのが酸素、次に灰分です。灰分は原料によって変わり、木質では少ないけれども、石炭系活性炭では5%以上とかなり多くなります。主成分が炭素なので、活性炭あるいは木炭の性質は疎水性です。この疎水性がガスの吸着に適しています。極性が同じものは親和性が高いので、活性炭や木炭は疎水性のものに親和性が高いのです。したがって、油に対しても親和性が高いということになります。しかし、数%の酸素がカルボキシル基、ヒドロキシル基という形で炭素表面に存在していますので、活性炭の表面は黒鉛とかカーボンブラックとは違います。カーボンブラックは完全に疎水性ですから、その粉末を水の上に投入すると完全に浮きます。ところが、活性炭を水の中に入れると沈みます。それは、表面が若干親水性だからです。この性質は活性炭を水処理に使う上で非常に便利です。活性炭にもマクロ孔、メソ孔、マイクロ孔がありますが、そういう孔の奥まで水が入って行きやすいのです。黒鉛の孔は開いていても水が入って行きません。そういう意味で、活性炭というのは酸素が役立っています。活性炭表面はカルボキシル基があり、アルカリ性（pHは10くらい）ですから、活性炭の表面はマイナスイオンの吸着にはあまり適しません。こういう基の存在はイオン性の物質の吸着に影響を及ぼします。

木炭の細孔分布

低温で焼いた木炭はたくさんアルカリを吸着します。酸性になっている表面のカルボキシル基の存在量は製造条件によって変わります。私たちは数年前からいろいろな木炭を集めて表面積などを

表 市販木炭の細孔分布特性

木炭名(産地)	水銀圧入法		ヨウ素吸着法
	細孔容積 (ml/g)	細孔半径* (nm)	比表面積 (m ² /g)
カシ黒炭 (高知)	0.453	117	325
カシ白炭 (大分)	0.315	112	349
カシ白炭 (高知)	0.172	98	308
ウバメガシ備長炭 (和歌山)	0.180	135	124
クヌギ黒炭 (福島)	0.336	229	343
ナラ黒炭 (岩手)	0.544	505	343
イタヤカエデ黒炭 (岩手)	0.825	470	396
ゴム黒炭 (マレーシア)	1.62	624	270
ラワン黒炭 (マレーシア)	0.412	66	381
ミツマタ炭 (徳島)	6.41	1340	336
オガ炭 (広島)	0.190	828	372
オガ炭 (奈良)	0.221	1090	317
タケ炭 (高知)	0.293	27	319
タケ炭 (福島)	0.401	15	316
ヤシ殻炭 (フィリピン)	0.292	129	314
ヤシ殻炭 (マレーシア)	0.111	60	243
スギ黒炭 (兵庫)	1.54	1300	388
ヒノキ黒炭 (奈良)	—	—	405

*細孔径の小さい方からの累積細孔容積が全容積の50%を示すときの細孔半径

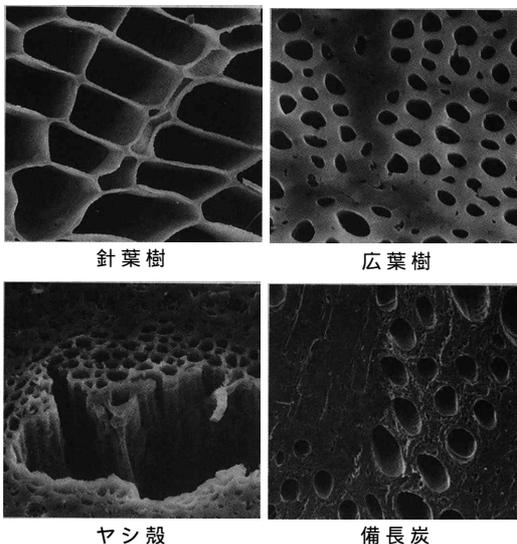
124m²/g と小さく、針葉樹は400m²/g 近くあって、この中では大きい方です。針葉樹の炭は軽いので、燃料としての性能は良くありませんが、吸着剤としては適しているのではないかと思います。

吸着速度は、140 時間の吸着量に対する17時間の吸着量の比をとりました。この比が 1に近いほどよくて仮に 1であれば17時間で平衡に達したことになります。これで比較するとクヌギの吸着速度は遅く、スギやヒノキは速いという結果が出ました。ですから、針葉樹の炭は表面積と吸着速度の両方の面からみて吸着剤と

測りました。表に市販木炭の細孔分布特性を示します。通常、表面積や細孔分布を測定する場合は、吸着された窒素ガスを解析して測りますが、最初から行き詰まりました。木炭は吸着速度が遅いため、表面積の測定がなかなか進まなかったからです。窒素ガスの吸着の進み具合を時間を追ってみるのですが、吸着量が平衡に達するまで、カシ炭では30時間、クヌギでは60時間かかります。これは孔が小さいために吸着速度が遅くなるのが原因と思われる。これに対し、活性炭は速く、数分で平衡に達します。もちろん木炭の中でも比較的速度が速いものもありますが、概して木炭の表面積の測定は難しいのです。

そこで表の値は水溶液のヨウ素の吸着によって求めました。ヨウ素の液相での吸着は時間がかかりますが、ヨウ素吸着法は同時にいくつもの試料をスタートできますので、そういう意味ではやりやすい方法です。表にみるとおり、クヌギやヤシ殻の炭(活性炭の原料)の表面積は大体 200~300m²/gです。ウバメガシから作った備長炭は

しての性能がよいのではないかと思います。カシの白炭と黒炭および備長炭の表面積は針葉樹より小さくなっています。また水銀ポロシメーターから得られた細孔半径をみると、黒炭は若干大きく



木炭の電子顕微鏡写真
(岸本定吉：木炭、バイオカーボン研究所)

なりますが、白炭は小さい値を示します。それから木炭の特徴として樹種によって細孔半径が違います。将来この孔の違いを利用して、何かこれに適した使い方ができればと思います。

ミツマタはご存知のように和紙の原料になるもので、皮は和紙になり、材は炭化して火薬の原料となります。ミツマタは軽い木で、炭化した炭も軽く、孔の大きいところに特徴があります。その細胞をみると非常に大きいのが特徴です。このミツマタは特に変わっており、灰分中のカリウムが多いのです。大気汚染で問題になっているのは窒素酸化物です。この一酸化窒素を窒素に還元するのにミツマタの木炭の能力が大きいのです。活性炭と比べてみましたが、ミツマタの木炭がずば抜けて性能がよいという特徴もあります。

液相吸着

液相の吸着がどういう現象なのかということをお話します。吸着とは、溶液に溶けているものが、吸着剤（活性炭）の孔に入って析出することです。これが吸着のメカニズムです。水から離れて活性炭に吸着するのは別の相へ移ることです。析出するためには、まず飽和溶解度まで濃縮させてやらなければなりません。たとえば濃度Cのものを析出させるためには、飽和溶解度CSまで濃縮させてやらなければならないのです。

$$=RT \ln(CS/C) \quad (1)$$

この式は濃度Cで溶解している溶質を飽和溶解度CSまで濃縮するのに必要なエネルギーを示しています。ですから、これよりも大きいエネルギーを吸着剤が溶質に与えると、溶質分子は溶液から析出して吸着されます。また、この時のエネルギーが小さい程簡単に析出（吸着）することになります。濃度が小さい場合、Cは分母にありますので、

の値が大きくなります。ですから、たくさんのエネルギーを与えてやらないと濃縮（吸着）できません。低濃度では吸着しにくいのです。次に飽和溶解度CSですが、分子にありますから、溶解度が高い場合は、が大きくなります。したがって、水に溶けやすいものほど大きいエネルギーを

与えてやらなければ吸着しません。溶解度の大きいもの、すなわち溶けやすいものは吸着しにくいということになります。逆に油のように水に溶けにくいもの、溶解度の小さいものは小さくなります。すなわち吸着しやすいのです。また吸着させる時の温度Tは、高い方がが大きくなるので吸着しにくくなります。このため、夏と冬を比べると冬の方が吸着しやすくなります。さらに温度が高くなれば溶解度も高くなります。以上のことが理解できれば吸着現象は理解できるでしょう。

溶液からの吸着というのは、ガス吸着と違い吸着剤と溶質だけでなく溶媒が存在します。これら三つの相互作用が存在します。

溶質を吸着剤に吸着させる場合、親和力が大きいほどよいことになります。

溶媒と吸着剤の親和力が大きい場合は溶媒が非常によく活性炭に吸着します。そうすると、溶媒を除いてやらなければならないので、溶媒と活性炭の親和力は小さい方がよいのです。溶質と溶媒の親和力が大きければ析出しにくいわけですから、非常に吸着しにくい方向に働きます。この三つの相互作用というものを考慮に入れる必要があります。

それから吸着を表す式としてラングミュアー式(2)とフレンドリッヒ式(3)がよく出てきますが、

$$X = A X_m C / (1 + A C) \quad (2)$$

$$\log X = \log K + (1/N) \log C \quad (3)$$

実際にはフレンドリッヒ式の方がよく当てはまります。フレンドリッヒ式には定数が二つ存在します。吸着定数のKと1/Nですが、われわれが数種の活性炭に対して130種の物質を吸着させて測定したところ、Kの対数と1/Nがきれいな直線の(4)式になりました。

$$1/N = -0.186 \log K + 0.572 \quad (4)$$

(4)式を(3)式に代入すると定数は一つだけになります。この式を用いると、Kさえ分かれば吸着等温線が分かります。

木炭の吸着

私たちが広葉樹の木炭と針葉樹の木炭を比べた

ところ、どちらかという吸着については針葉樹がいいので、スギやヒノキをいろいろな条件で焼いて吸着成分を調べているところです。酸と塩基の吸着をみってみると、低温で焼いたものはアルカリを非常によく吸着します。500 以上で焼いたものはあまり吸着しません。低温で焼くと表面が酸性になっていますので、アルカリ性のガス、アンモニアなどをよく吸着するのではないかと考え

アンモニアの吸着能を測定してみました。すると、400 で焼いた炭が一番よく吸着しました。また、アンモニアを吸着した炭を百数十度に加熱しますと、アンモニアがはずれるので何回でも吸着剤として使えます。そういう意味で低温で焼いた炭は木の種類に関係なく塩基性のガスの吸着剤としてはよいのです。

(文責 林産試験場 梅原 勝雄)

参考

燃料以外の 木炭・活性炭のいろいろな使い方

使用事例

- ・冷蔵庫の脱臭剤
- ・室内の空気清浄機用フィルター
- ・靴の脱臭用下敷き
- ・たばこのフィルター
- ・飲料水の浄化用活性炭
- ・観賞魚用活性炭
- ・酒の精製, 脱色用活性炭
- ・砂糖の精製, 脱色用活性炭
- ・製薬工業の水の精製用活性炭
- ・炊飯用木炭
- ・風呂用浄化用木炭
- ・その他

今後の成果が期待される

新たな研究テーマの紹介!!

木とセメントでつくった藻礁そうしょうの開発

コンブなどの大型海藻類が死滅して、石灰藻類が海底を覆ってしまう磯やけは「海の砂漠化」とも呼ばれ、深刻な問題になっています。

原因は水温上昇、海流の変化、藻食動物による食害や森林伐採による養分の不足などがあげられています。

林産試験場では平成 5 年度から、木材の小片をセメントで固めた成形体を海中に設置して海藻類の付着効果を検討しています。写真は忍路湾おしよろわん(小樽市忍路)に15か月間投入したもので藻類の着床・繁茂が確認されており、今後の研究成果が期待されます。

なお、この研究テーマは日本住宅木材技術センターからの委託によるものです。

(林産試験場 成形科)

