

活性炭の活性化機構の分析化学的研究 (第1報)

単独加熱賦活機構について

鈴木 善 郎

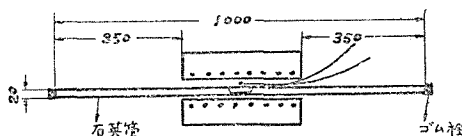
1. 緒 言

活性炭の単なる加熱に依る賦活機構に関しては、H. H. Lowry⁽¹⁾及びBarker⁽²⁾等の研究がある。又概念的には一般に活性炭の表面の炭化水素の皮膜が、酸化除去されるに在ると考えられているようであるが、具体的な研究は報告されていない。筆者はすべての賦活法の基礎と考え得る単独加熱賦活に於て、高温度で賦活した活性炭ほど、その水浸液のアルカリ度が増大して、換言すれば高温賦活のものほど、水で処理した場合水可溶性化合物がより多く溶解除去されて吸着力も従つて増加して来ることを認めたので報告する。なお本題の研究に關して、賦活後の製品の單位量に就いての賦活温度、アルカリ度及び吸着力等の間關係に就いては昭和25年4月日本化学会第3年会にて講演した。本報告では原料炭の單位量を賦活した場合のそれらの間の關係に就いて報告するものである。

2. 試料及び実験方法

(a) 試料 桑及び桜(何れも樹令約30年)の材質を12×12×120mmの試験片となし、また杉樹皮の水洗風乾したもの(約100×40×2mm)等を夫々別々に、650°C、30分間電気炉中にて炭化して3種の木炭をつくり、これら木炭を粉碎してTyler標準篩にて280~300目篩のものを集め試料とした。

(b) 賦活 280~300目篩の試料適當量を、予め950°Cで2時間灼熱し放冷した磁製ポートに容れ、105~110°Cで1時間乾燥し、直ちに試験管に該ポートを装入しゴム栓にて密栓して、デシケーター中で1時間放冷した。後秤量しこの値より空容器の重量を減じて試料量(A)を求めた。ついで石英管にポートを装入し石英管の両端はゴム栓にて密栓し、予熱せる電気炉中に該石英管を入れ5~6分間で所要温度(650, 750, 850, 950°C)に達せしめ、1時間加熱賦活した。賦活終了後暫時放冷し、熱時にポートを石英管より引き出し再び元の試験管に容れ、ゴム栓にて密栓してデシケーター中で放冷後秤量して賦活後の活性炭量(B)を求め、更に賦活損失(C)を算出した。



(c) 活性炭水浸液のアルカリ度滴定 各種温度で夫々賦活したポート中の活性炭粉末(重量はB或はF)を夫々別々に150ccの蒸溜水にて完全に三角フラスコ(30分間steaming)に移して、2時間、97°Cの温浴中で時々振盪しながら可溶性物質を浸出した。後定量濾紙(東洋No. 5B, 12.5cm)を通して250ccのメスフラスコ中へ傾瀉に依り濾し、残渣は毎

回20cc宛の蒸留水で5回洗滌し、洗液は濾液と合し更に水を加えて一定温度で全容250ccとした。この浸出液を毎回20ccを採り0.1%メチルオレンジ溶液1滴を加えて、N/100—HCl(F=0.9804)にて3回滴定してその平均値(G)を得た。この値より盲試験値(蒸留水20ccに対する)を減じ更にF=1に換算した。これに250/採取試料液量(15°C換算)を乗じ、更に試料量(A)で除しその値をアルカリ度(H)とした。即ち(H)は1gの原料炭を夫々の温度で賦活して、それを蒸留水で浸出した時の水浸液250cc(15°C)を中和するに要するN/100—HCl(F=1, 15°C)のcc数を示している。HCl(pH3.9±0.1)20ccにメチルオレンジ溶液1滴を加えた液の橙色を終末点の標準とした。

(d) **メチレン青脱色試験** (c)の残渣(水可溶性物質除去後の活性炭粉末)を充分乾燥後、重量既知の白細口瓶(内容50cc)に容れ更に105~110°Cで1時間乾燥し、密栓してデシケーター中で1時間放冷した。後秤量して試料量(I)を得た。これに0.15/2%メチレン青溶液[Merck]10cc、稀塩酸(2:1)2滴を加えて7分間机上にて振盪した後、定量濾紙(東洋No.5B9cm)にて濾し、濾液の色をDuboscq比色計にて定量しその三回の読みの平均値(K)を得た。標準液には0.15/2%メチレン青溶液を用い、桑及び桜活性炭の場合は標準液の読みを3.0とし、杉樹皮活性炭の場合は2.0とした。定量濾紙及び白細口瓶に依るメチレン青脱色の盲試験を3回行つた。その平均値は標準液の読み3.0とした時は3.7(M₁)、2.0とした時は2.7(M₂)であつた。脱色力の強弱はその絶対値を求めずして、実験値(K)より夫々の場合の盲試験値M₁及びM₂を減じたものを、試料換算値(J)にて除した値(M)にて比較した。(J)=(I)/(E)にして賦活前の試料量に換算した値を示している。即ちMは原料炭の1g(水可溶性物質の量を加味しない)から生成された活性炭の吸着力を比色計の読みにて示したものである。

3. 実験結果及び考察

上記実験に依つて賦活温度、活性炭の水浸液のアルカリ度、及びメチレン青脱色力との関係に就いて次の如き結果を得た。

	賦 活					滴 定		アルカリ度 cc	メチレン青脱色試験				
	賦活温度 °C	試料重量		賦活損失			浸出に用いた活性炭試料量(g)		実験値cc	試料量		比色計の読	
		賦活前(g)	賦活後(g)	重量(g)	%	収量(%)		実験値(g)		換算値(g)	実験値		
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	M	
桑材質	750	0.1123	0.0908	0.0215	19.14	80.86	0.0908	1.22	63.27	0.0743	0.0918	3.7	0
	850	0.1296	0.1019	0.0277	21.37	78.63	0.1019	1.44	75.62	0.0777	0.0988	4.2	5.1
	950	0.1313	0.0884	0.0429	32.67	67.33	0.0884	1.81	109.46	0.0762	0.1131	11.4	68.0
桜材質	750	0.0834	0.0721	0.0113	13.54	86.46	0.0721	1.44	120.46	0.0462	0.0534	3.8	1.8
	850	0.0793	0.0585	0.0208	26.22	73.78	0.0585	1.50	135.96	0.0399	0.0540	5.3	2.9
	950	0.0756	0.0330	0.0426	56.34	43.66	0.0330	1.70	175.02	0.0178	0.0407	27.7	58.9
杉樹皮	650	0.1783	0.1587	0.0196	10.99	89.01	0.1587	1.82	82.47	0.1154	0.1296	2.7	0
	750	0.1829	0.1481	0.0347	18.98	81.02	0.1481	2.57	125.49	0.1226	0.1512	3.5	5.2
	950	0.1901	0.1334	0.0567	29.83	70.17	0.1334	4.31	228.36	0.1142	0.1627	35.4	201.8

上記表を通して次の諸点が注目される。

(a) 桑及び桜の材質活性炭に於ては750°C賦活のもの及び杉樹皮活性炭に於ては650°C賦活のものは吸着力(メチレン青)の変化は認められないが、何れの場合も、より高温賦活の時はアルカリ度が増加すると共に吸着力は増大している。しかも吸着力の増加率はアルカリ度の増加率より異常に大なる値を示している。特に950°C賦活の場合に於て顯著である。これはアルカリ度が増加すると必然的に活性炭の気孔率が増加する事が予想されるのであるが、單に気孔率の増加と云うことだけではなく、賦活中に行われると考えられる無機成分の結晶系の変化及び分解或は炭素の膨脹收縮等に原因する気孔の形の變形が大いに影響するのではないかと思われる。

(b) 杉樹皮活性炭は他の材質活性炭より非常に大なる吸着力を示している。これは分析化学的見地より考えるに樹皮中に特に多量に含有されているカルシウム化合物の賦活作用の影響のように推定される。

4. 結 言

單独加熱賦活に於て、賦活温度の上昇に伴い、アルカリ度が増加し、吸着力(メチレン青に対する)も増大する。特に高温賦活(950°C)活性炭はアルカリ度の増加と共に吸着力は異常に増大する事を認めた。なおアルカリ度の組成的な意義、賦活機構に關する灰分の挙動、活性点と灰分との關係、樹皮中のカルシウム化合物の賦活作用の特殊性及びこれら諸事項に關聯を有すると考えられる活性炭表面の炭化水素の酸化分解等に就いては後報で明らかにしたい。

本研究実施に當り、御懇篤な御助言を賜りたる本学講師東工大名譽教授加藤與五郎先生、東工大水野滋先生並恩師北大名譽教授札幌学芸大学長田所哲太郎先生に対し亦、援助を與へられた本学民生科学研究所に対して、謹んで感謝す。

文 献

- a: 齊藤樞夫: 化学評論 1, 219 (1935)
(1) a: p. 232
H. H. Lowry: J. Am. Chem. Soc., p. 845 (1924)
(2) a: p. 232~233