

【技術分類】 1 - 9 - 1 - 1 単位操作 / 吸着 / 吸着剤 / 活性炭

【技術名称】 1 - 9 - 1 - 1 - 1 活性炭原料

【技術内容】

活性炭は基本的には非晶質であり、微小な黒鉛様結晶子とそれらをつなぐ炭化水素部分からなっており、多孔性吸着剤として知られている。

活性炭が多機能である大きな理由は多孔性構造にあると考えられる。すなわち図に示すように材料中に様々な孔径の細孔が分布し、孔径に応じて異なる機能が発揮されることである。ミクロ孔（細孔直径；<2nm）は大きな表面積を提供し、強力な吸着作用を示す。メソ孔（2～50nm）は触媒や脱臭用薬剤などを担持や添着するために利用でき、それぞれの薬剤によって異なる機能が期待できる。マクロ孔（>50nm）はそこに微生物や菌類を繁殖させることにより、無機の炭素材料がバイオ機能を発揮するようになる。

水処理においては、この多孔性構造を利用した吸着能力を利用している。

活性炭の原料は、石炭系（泥炭、亜炭、かつ炭、瀝青炭等）、木質系（ヤシ殻、木材、おが屑）、その他（石油ピッチ、合成樹脂（高分子）、各種有機灰等）に大別される。

活性炭の原料と細孔径分布との関係では、ヤシ殻活性炭は石炭系活性炭に比べ孔径の小さなところに分布が集中し、孔径の大きな細孔が少ないのが特徴である。そこでヤシ殻活性炭は対象とする分子のサイズが小さな気相吸着に多用される。同じ石炭系であっても石炭化のあまり進んでいないリグナイト（亜炭）やビート（泥炭）を原料にしたものは、メソ孔が多く生成される傾向がある。従って、このような活性炭は分子サイズの大きな高分子量の物質（着色物質やフミン酸）の液相での吸着に使用される。

【図】

表 代表的な活性炭の細孔構造特性			活性炭の細孔構造モデル		
活性炭	原料	形状	用途	比表面積 (m ² /g)	平均細孔直径(nm)
おが屑		粉末	脱色、精製	1,321	3.54
石炭		粒状	廃水処理	1,117	2.15
石炭		粒状	浄水高度処理	1,086	1.97
ヤシ殻		粒状	浄水器	1,038	1.77
合成高分子		繊維状	浄水器	1,178	1.60

表は本標準技術集のために作成

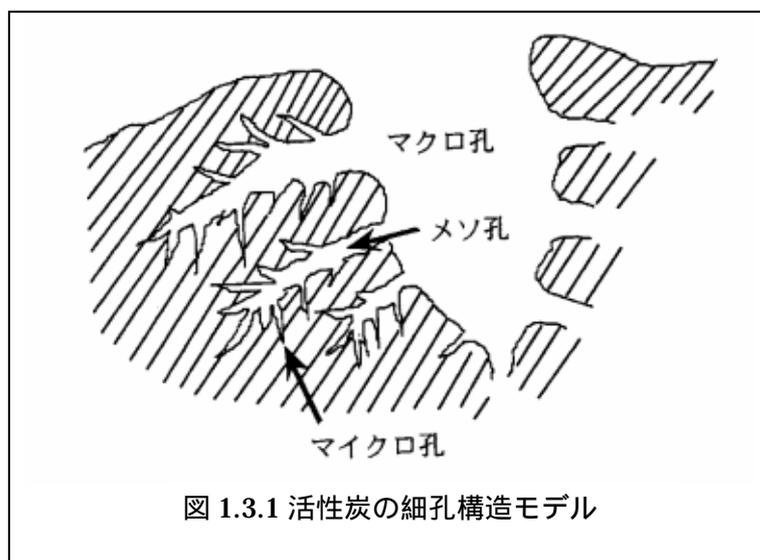


図 1.3.1 活性炭の細孔構造モデル

出典：活性炭の応用技術、2000年7月25日、立土英機監修、株式会社テクノシステム発行、17頁 図

1.3.1 活性炭の細孔構造モデル

【出典 / 参考資料】

「活性炭の応用技術」、2000年7月25日、立土英機監修、株式会社テクノシステム発行、17 - 18頁

「水道施設設計指針」、2000年3月31日、水道施設設計指針改定委員会著、社団法人日本水道協会発行、288 - 289頁

【技術分類】 1 - 9 - 1 - 1 単位操作 / 吸着 / 吸着剤 / 活性炭

【技術名称】 1 - 9 - 1 - 1 - 2 活性炭形状

【技術内容】

活性炭は、木質（ヤシ殻、おが屑）石炭等を原料として、これらの原料を炭化及び賦活処理を施してつくられた黒色、多孔性の炭素質の物質で、気体や液体中の微量有機物を吸着する性質を有している。活性炭の形状は、基本的には粉末活性炭、粒状活性炭、繊維状活性炭に大別される。

粉末活性炭は、直径 1～20nm 程度の細孔が多く、粒状活性炭は 10nm 以下の細孔が多い。粉末活性炭の製造方法は、塩化亜鉛法と水蒸気法の 2 方法がある。塩化亜鉛法は、製材工場などから出るおが屑を原料とするもので、ふるいで微粉を除いた原料に塩化亜鉛を加えて混合・賦活炉で過熱焼成、灰分を除去したうえ、粉碎、乾燥の工程を経て商品化される。

水蒸気法は木炭を粉碎、あるいはおが屑を炭化した素炭を原料とし、水蒸気を加えながら加熱して活性化する方法で、賦活以後の工程は塩化亜鉛法と同じである。

粒状活性炭は 10nm 以下の細孔が多い。粒状活性炭のうち、木質系のヤシ殻炭は直径 3nm 以下の細孔が多く、30nm 以上の大きな細孔は少ない。したがって、低分子量の物質が除去されやすい。一方、石炭系は 3nm からかなり大きな細孔まで幅広く存在するため、より大きい分子量の物質が除去されやすい。粒状活性炭の直径を大きくしたものを球状活性炭と言うこともある。

繊維状活性炭は、繊維の状態の原料を活性炭にしたもので、糸状、布状、フェルト状などのものがある。

【図】

表 活性炭の形状による分類

形状	特徴など
粉末活性炭	鋸屑などを原料にして粉末用として製造されたもの以外に、粒状活性炭の粉化物なども含まれる。
粒状活性炭	形状から破碎状、円柱状、球状、ビーズ状などに分類される。
破碎炭	ヤシ殻活性炭、石炭系活性炭がこれに該当し、外表面が破碎のため角張っている。
球形炭	炭化物質を球形に造粒して製造する場合と、球形樹脂などを原料にする場合がある。
ビーズ炭	樹脂原料の場合が多く、直径が 50 μm 以下の小さなものもある。使用中の粉末の発生が少ない。
繊維状活性炭	繊維状のものを原料にして製造したもので、糸状、布状、フェルト状のものがある。
ハニカム活性炭	ハニカム状に押出成型したもので圧損が小さい。
成型活性炭	紙、不織布、スポンジなどに粉末活性炭を付着させたものや、活性炭単独や他の材料との複合により様々な形状に加工されたものがある。

出典：活性炭の応用技術、2000 年 7 月 25 日、立木英機監修、株式会社テクノシステム発行、6 頁 表

1.1.3 活性炭の形状による分類

【出典 / 参考資料】

「活性炭の応用技術」、2000 年 7 月 25 日、立木英機監修、株式会社テクノシステム発行、5 - 6 頁

「水道施設設計指針」、2000 年 3 月 31 日、水道施設設計指針改定委員会著、社団法人日本水道協会発行、288 - 289 頁

「活性炭に関する総合調査」、1972 年 9 月 20 日、高分子市場研究所著、高分子市場研究所発行、2 - 10 頁

【技術分類】 1 - 9 - 1 - 1 単位操作 / 吸着 / 吸着剤 / 活性炭

【技術名称】 1 - 9 - 1 - 1 - 3 活性炭賦活方法

【技術内容】

活性炭は、炭素物質または炭素を含む石炭や、ヤシ殻などを高温で炭化、賦活（活性化）して得られる無定形炭素の一種である。賦活には通常、ガスや薬品が用いられ、これにより内部に微細な孔（直径 $10\mu\text{m} \sim 200\text{nm}$ ）が発達し広大な内部表面積を持ち、これが、強大な吸着力となる。

賦活とは、炭素質原料の微細孔を発達させ多孔質に変える反応である。

「水道施設設計基準」では、賦活方式を大別して、ガス賦活（水蒸気、二酸化炭素、空気等）、薬品賦活（塩化亜鉛、硫酸塩、リン酸等）、その他（薬品と水蒸気の併用など）とし、浄水処理では薬品賦活法は処理水中に亜鉛などの薬品が溶出するので用いられず、水蒸賦活法が主体と記されている。

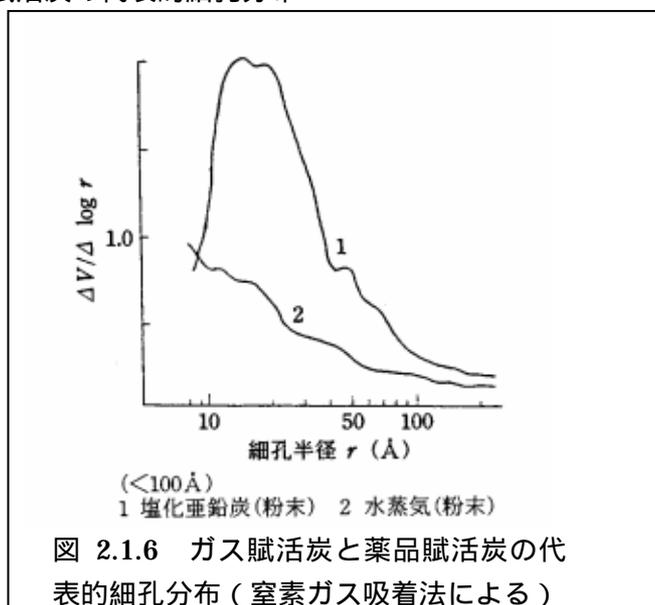
ガス賦活法は、炭素質出発原料（ヤシ殻炭、石炭等）を乾燥、炭素化させる。炭化した原料とガス（水蒸気、二酸化炭素、空気、燃焼ガス等）により高温（ $700 \sim 1000$ ）ガス化反応で、微細孔（直径 $10\mu\text{m} \sim 200\text{nm}$ ）を生成させるものであり、活性炭製造の主流を占めている。

薬品賦活法は、塩化亜鉛、燐酸など、原料に対して脱水、浸食作用のある薬品や過マンガン酸カリウムなどの酸化性を持つ薬品が使用される。代表的な塩化亜鉛の場合、塩化亜鉛は木質原料のセルロースを溶解して細孔を形成する原理による。塩化亜鉛は炭化の際生成するタールも分解除去する作用があるとされている。

薬品と水蒸気の併用による賦活法は、薬品の溶解作用によってガス賦活法よりも低い温度で賦活することを目的に採用される。

【図】

図 ガス賦活性炭と薬品賦活性炭の代表的細孔分布



出典：活性炭の応用技術、2000年7月25日、立木英機監修、株式会社テクノシステム発行、43頁 図 2.1.6 ガス賦活性炭と薬品賦活性炭の代表的細孔分布（窒素ガス吸着法による）

【出典 / 参考資料】

「活性炭の応用技術」、2000年7月25日、立木英機監修、株式会社テクノシステム発行、41 - 50頁
「水道施設設計指針」、2000年3月31日、水道施設設計指針改定委員会著、社団法人日本水道協会発行、288 - 289頁

【技術分類】 1 - 9 - 1 - 1 単位操作 / 吸着 / 吸着剤 / 活性炭

【技術名称】 1 - 9 - 1 - 1 - 4 生物活性炭

【技術内容】

生物活性炭処理は、活性炭の吸着機能をより長く持続させる目的で、活性炭の吸着作用と共に活性炭層内に増殖した微生物により有機物を分解することである。活性炭層周囲の浮遊微生物による溶存有機物の直接的な生分解と、付着微生物による活性炭の再生、つまり自己再生機能により活性炭の寿命が延長する。この分解作用には活性炭層に溶存酸素が十分に存在することが必要である。

水処理の前段で塩素を注入せずオゾン処理をした場合、難分解性有機物が易分解性有機物になり、同時に溶存酸素が飽和状態になり微生物活性も高くなる。このため通常はオゾン注入と組み合わせる場合が多い。

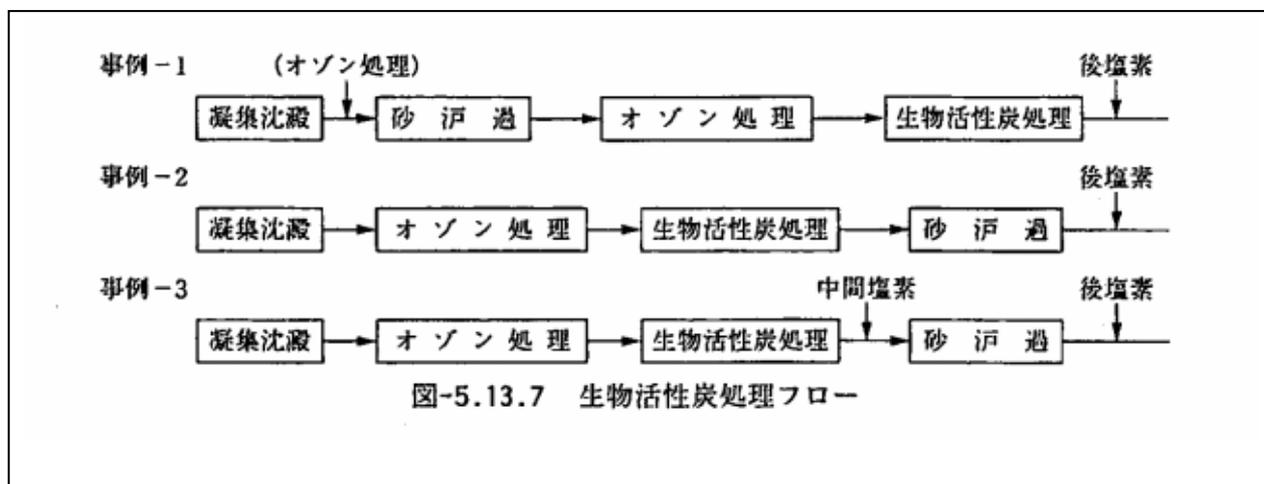
浄水場においては、有機物による汚染などの原水水質の悪化によって、有機物濃度の上昇やトリハロメタンの発生などが懸念されている。オゾンを注入しないで、粒状活性炭のみを用いた生物活性炭ろ過装置による、有機物などの除去効果を確認した実験結果も報告されている。

実験装置は、原水はポンプによって生物活性炭ろ過装置の上部から投入されて、粒状の活性炭ろ層内を重力によって下降する。原水がろ層内を通過する際に、活性炭の吸着作用と微生物の酸化作用によって有機物が除去される。ただし、ろ層の曝気は行わなかった。

実験結果の一部を示すと、原水のトリハロメタン生成能物質 0.03mg/L に対し、処理水では 0.01mg/L (除去率 67%)、濁度が原水 8.4、処理水 0.8 (除去率 90%) と報告されている。

【図】

図 生物活性炭処理フロー



出典：水道維持管理設計指針、1998年12月30日、水道維持管理設計指針改訂委員会著、社団法人日本水道協会発行、237頁 図 - 5.13.7 生物活性炭処理フロー

【出典 / 参考資料】

「浄水技術ガイドライン」、2000年5月、浄水技術ガイドライン作成委員会著、財団法人水道技術研究センター発行、108頁

「第54回全国水道研究発表会講演集」、2003年4月10日、柴田一栄、椋橋俊文著、社団法人日本水道協会発行、228 - 229頁

【技術分類】 1 - 9 - 1 - 2 単位操作 / 吸着 / 吸着剤 / 有機系材料

【技術名称】 1 - 9 - 1 - 2 - 1 イオン吸着膜

【技術内容】

イオン吸着膜は、超純水中の極微量不純物を効率よく除去するために、各種吸着基を導入したポリエチレン多孔質膜である。

電子産業向け超純水は、半導体デバイスの微細加工に伴って、要求される水質が年々厳しいものになってきており、管理される超純水中の不純物として、微粒子、金属類、有機物 (TOC)、生菌類、イオン類、シリカ、溶存ガスなどが挙げられる。

各種の吸着基は、線照射によるグラフト重合により、超高分子ポリエチレン鎖に導入されて多孔質膜中に存在している。この吸着基は基材の最表面にだけ存在するので、除去する不純物との接触効率を高めることができる。

イオン吸着膜は、除去する不純物成分に応じて導入する吸着基を選定することができる。カチオン吸着膜では、重金属類、ナトリウムなどのアルカリ金属、カルシウムなどのアルカリ土類金属やアンモニア、アミン類の除去に最適である。アニオン吸着膜は陰イオンやシリカが良好に除去できる。キレート膜では、重金属と選択的に結合するキレート基が導入されている。

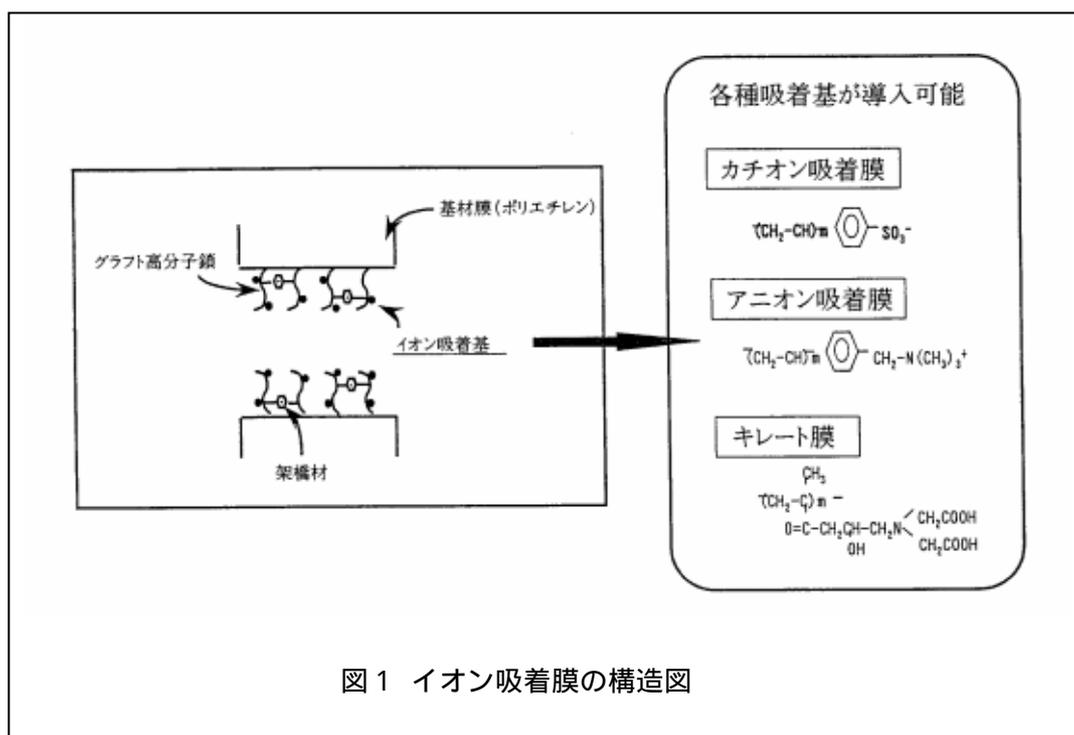
イオン吸着膜処理リンス水は、半導体デバイス製造の洗浄工程で使われる超純水の極微量不純物を低減することが実証されている。

通常の超純水とイオン吸着膜処理水で、親水性と疎水性の表面状態の異なるウエハを浸漬して、60分間オーバーフローリンスを行った結果、超純水については、銅は検出されなかったが、アルミニウム、鉄および亜鉛が検出された。これに対し、イオン吸着膜処理水については、いずれの元素も検出されなかった。

イオン吸着膜を用いることで、リンス中にウエハ表面に付着する金属量を低減することができるので、半導体デバイスの歩留まり改善に寄与できると期待されている。

【図】

図 イオン吸着膜の構造図



出典：イオン吸着膜システムによる超純水水質の高水質化、産業機械 2003年7月号 No.634、2003年7月20日、川田和彦著、社団法人日本産業機械工業会発行、11頁 図 イオン吸着膜の構造

【出典 / 参考資料】

「産業機械」、2003年7月20日、川田和彦著、社団法人日本産業機械工業会発行、2003年7月号 No.634 10 - 13頁

【技術分類】 1 - 9 - 1 - 3 単位操作 / 吸着 / 吸着剤 / 無機系材料

【技術名称】 1 - 9 - 1 - 3 - 1 活性アルミナ

【技術内容】

吸着法は浄水処理では粒状吸着材を充填した吸着槽を通水することで、凝集沈澱、ろ過操作では除去しにくいフッ素、ヒ素などの除去を行う方法で、低濁度の地下水やろ過処理水などの処理に適するプロセスである。

活性アルミナは、ヒ素除去、フッ素除去に用いられる吸着材である。

活性アルミナとは、造粒した水酸化アルミニウムを 500～800 程度で焙焼・脱水した、ポーラスなビーズである。成分は酸化アルミニウム (Al_2O_3) で、結晶構造を持つ型 (活性アルミナ) で、0.001～0.1 μm の細孔 (容積は 0.4～1 m^2/g) が内部に迷走し、1g 当たり 120～350 m^2 程度の比表面積を持つ。活性炭の場合は多くの物質を吸着するが、活性アルミナは選択性があり、極性の高い物質を優先的に吸着する。飽和に達したら、酸またはアルカリ溶液で再生する。

活性アルミナによる吸着処理では、3 価態ヒ素の除去が難しいため、前塩素処理を行うことが必要である。低い pH で吸着効率が向上するため、原水 pH を 5.0～5.5 に調整して処理を行うことが多い。

一般に購入される活性アルミナは微量の Na_2O (0.3%) を含有するため、pH は 5.5 が最適との報告もある。

ヒ素除去処理においては、吸着材の交換頻度が半年から数年に 1 回程度となるように、設備の設計を行うのが一般的である。

フッ素の吸着には、イオン交換作用が大きく寄与する。フッ素除去では、高濃度のフッ素を処理対象とした場合には 10 日から数カ月といった短い期間で吸着材の吸着容量が飽和するが、吸着材の交換が難しいため、現地で再生処理を行って、吸着能力を回復させる方法が一般に採用されている。

活性アルミナの再生には硫酸アルミニウム溶液などが用いられる。

【図】

図 活性アルミナによる除去フロー

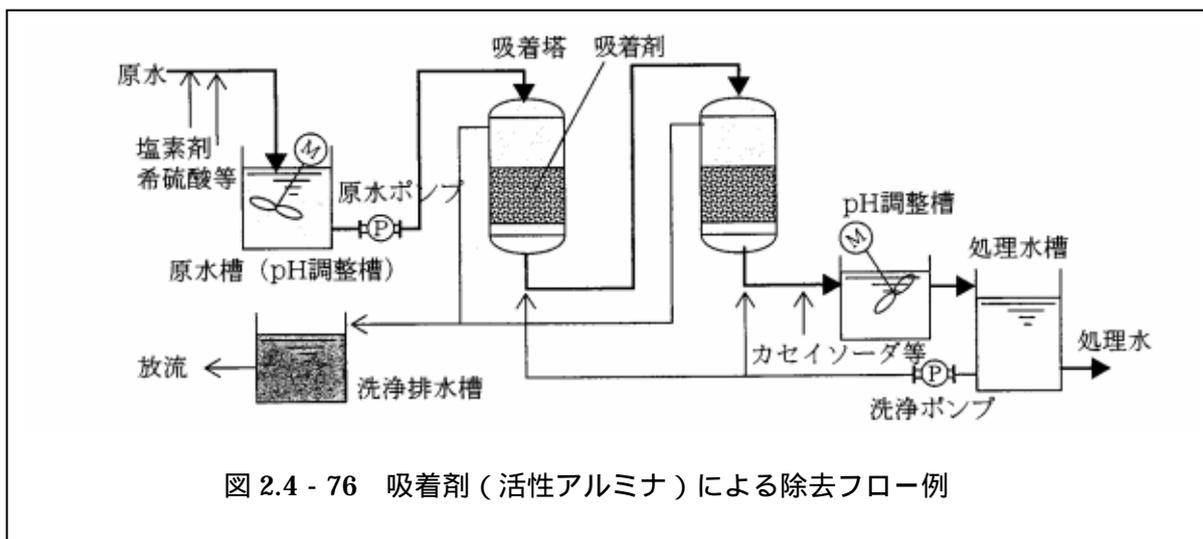


図 2.4 - 76 吸着剤 (活性アルミナ) による除去フロー例

出典：浄水技術ガイドライン、2000年5月、浄水技術ガイドライン作成委員会著、財団法人水道技術研究センター発行、117頁 図 2.4 - 76 吸着剤 (活性アルミナ) による除去フロー例

【出典 / 参考資料】

「浄水技術ガイドライン」、2000年5月、浄水技術ガイドライン作成委員会著、財団法人水道技術研

究センター発行、116 - 117 頁

「第 51 回全国水道研究発表会講演集」、2000 年 4 月 27 日、堀ノ内和夫、芦屋俊夫著、社団法人日本水道協会発行、172 - 173 頁

【技術分類】 1 - 9 - 1 - 3 単位操作 / 吸着 / 吸着剤 / 無機系材料

【技術名称】 1 - 9 - 1 - 3 - 2 二酸化マンガ

【技術内容】

二酸化マンガは、浄水処理においてはマンガ砂のコーティング剤として使用されるほか、ヒ素の除去能力があることも報告されている。

マンガを除去する最も簡単・確実な方法として、塩素を注入したうえで二酸化マンガ MnO_2 をコーティングした濾材を触媒として濾過する、いわゆる接触ろ過法と呼ばれるものがある。2 価のマンガは速やかに酸化されて、ろ材粒子表面に 4 価のマンガ MnO_2 として析出する。



鉄の場合と同じく、析出物もそのまま触媒になる。二酸化マンガをコーティングしたろ材をマンガ砂と云う。

マンガ砂を使つたろ過池では、マンガ砂が次第に肥厚していく。通常のろ過池と同様に逆洗浄を行い、この肥厚分を剥離・排出する。

電解二酸化マンガを焼成造粒した二酸化マンガを使ってヒ素を吸着除去することが報告されており、すでに施設として供用されている。ヒ素除去用の二酸化マンガは元来、フミン質等の有機系色度、鉄、マンガの除去にも優れた性能を示している。

【図】

図 ヒ素除去施設フロー

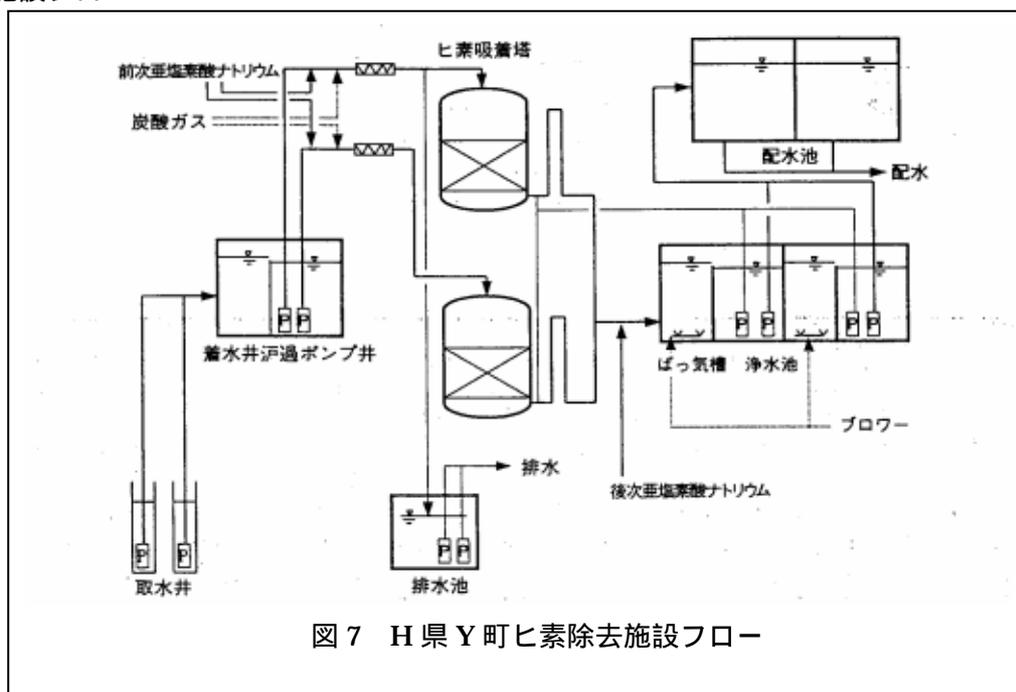


図 7 H 県 Y 町ヒ素除去施設フロー

出典：二酸化マンガ吸着法によるヒ素除去、資源環境対策 Vol.37 No.14、2001 年 11 月 15 日、小川正俊、加藤勝、奥山貞一、斉藤隆彦著、株式会社環境コミュニケーションズ発行、33 頁 図 7 H 県 Y 町ヒ素除去施設フロー

【出典 / 参考資料】

「水処理薬品ハンドブック」、2005 年 4 月 20 日、藤田賢二著、技報堂出版株式会社発行、74 - 75 頁
「資源環境対策」、2001 年 11 月 15 日、小川正俊、加藤勝、奥山貞一、斉藤隆彦著、株式会社環境コミュニケーションズ発行、Vol.37 No14 27 - 36 頁

【技術分類】 1 - 9 - 1 - 3 単位操作 / 吸着 / 吸着剤 / 無機系材料

【技術名称】 1 - 9 - 1 - 3 - 3 セリウム系吸着剤

【技術内容】

希土類金属であるセリウムの含水酸化物は、特定の物質に対し選択吸着性を有する。これを小球化したものを吸着剤として処理原水と接触させると吸着を行う。

この吸着作用を利用した水処理法として、ヒ素除去とフッ素除去がある。

ヒ素の毒性は古くから知られており、水質基準では健康に関連する項目として、0.01mg/L以下となっている。

ヒ素の処理方法としては、凝集処理法、吸着法、膜処理法がある。吸着剤としては活性アルミナがあるが、セリウムも吸着剤として効果があることが報告されている。

セリウム系吸着剤は、3価のヒ素も5価のヒ素も吸着でき吸着処理可能なpH範囲も広いことから、特に酸化やpH処理等の前処理を行わずにセリウム系吸着剤を充填した吸着塔に通水することにより、水中からヒ素を分離除去する。セリウム系吸着剤によるヒ素除去はすでに水道施設で供用されている。

一方、フッ素除去としてのセリウムは、吸着体としてフッ素吸着能力の高い含水酸化セリウムであり、フッ素濃度を0.8 mg/L（飲料水基準）以下の低レベルまで高度処理できるとされている。吸着のメカニズムは、含水酸化セリウムのOH基と水中のFイオンが、一定の条件で反応するイオン交換反応である。半導体工場、火力発電所などの排水中のフッ素処理を中心に利用されている。

【図】

図 ヒ素除去装置フロー

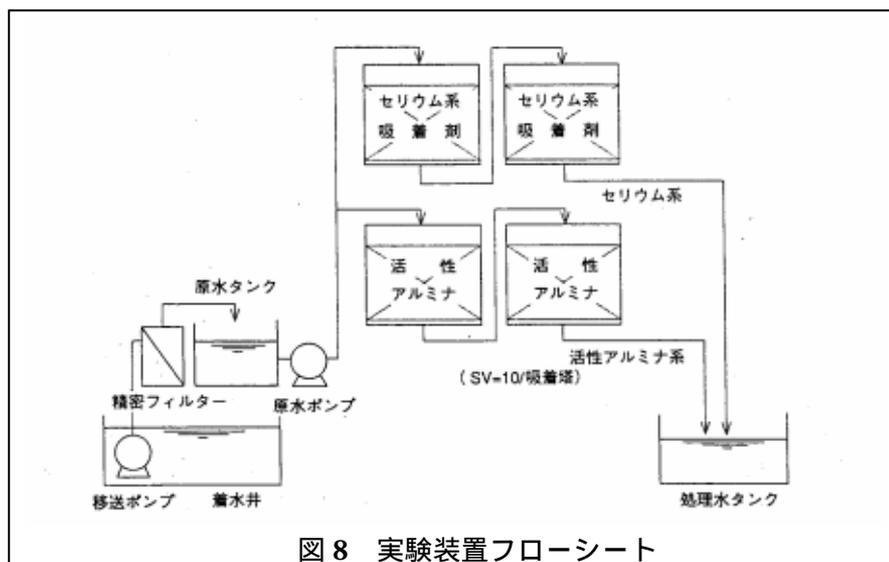


図8 実験装置フローシート

出典: : セリウム系吸着剤によるヒ素除去、資源環境対策 Vol.37 No.14、2001年11月15日、白土雅孝著、株式会社環境コミュニケーションズ発行、40頁 図8 実験装置フローシート

【出典 / 参考資料】

「資源環境対策」、2001年11月15日、白土雅孝著、株式会社環境コミュニケーションズ発行、Vol.37 No.14 37 - 43頁

「旭化成エンジニアリング株式会社ホームページ」、フッ素含有水高度処理

<http://www.asahi-kasei.co.jp/aec/business/kankyo/faq.html#a02>