

短 報

呼吸保護具用活性炭製品の吸湿とその脱着のヒステリシス

Hysteresis in Water Vapor Adsorption and Desorption Isotherms of Activated Carbon Products Used in Japanese Gas Respirators

安彦泰進

独立行政法人労働安全衛生総合研究所

Hironobu ABIKO

National Institute of Occupational Safety and Health,
Japan

キーワード: Activated carbon, Hysteresis, Relative humidity, Respirator, Temperature dependence, Water vapor adsorption isotherm

緒 言

活性炭をはじめとする吸着材料とその吸着技術は、産業衛生分野においても有害物質への対処のために今後も重要と見込まれる。活性炭は広範な種類の有機ガスに良好な吸着能力を示し、呼吸保護具吸収缶その他での利用が現在進んでいる。一方で活性炭は水蒸気をも吸着し、その吸湿が進んだ場合には有機ガス吸着容量が大きく減少することが知られている¹⁾。我々は予防的見地より、活性炭層での乾燥重量からの吸湿重量増加比率に対する有機ガス破過時間の短縮に関する研究を進めてきた¹⁾。そこで扱った活性炭試料での吸湿には、1970-90年代の既報での活性炭の吸湿よりも程度の大きなものが見られた。ここで、近年日本国内で流通する産業衛生向け活性炭製品の室温付近での吸湿の程度と挙動の把握を目的として、呼吸保護具吸収缶に使用されるものを例に、それらの吸湿等温線とそこで生じるヒステリシス(履歴現象)の測定を行った。

2010年4月2日受付; 2010年6月16日受理

J-STAGE 早期公開日: 2010年7月8日

連絡先: 安彦泰進 〒214-8585 神奈川県川崎市多摩区長尾6-21-1 独立行政法人労働安全衛生総合研究所, Correspondence to: H. Abiko, Nagao, National Institute of Occupational Safety and Health, Japan, 6-21-1, Tama-ku, Kawasaki, Kanagawa 214-8585, Japan

(e-mail: abiko@h.jniosh.go.jp)

対象と実験方法

国内メーカーによる2000年以降の直結式小型防毒マスク・有機ガス用吸収缶製品から5種類を対象とし、活性炭を内部より取り出して使用した。対象試料はいずれも椰子殻活性炭である。吸湿等温線の測定には比表面積・細孔分布測定装置 BELSORP-max-12-N-VP (日本ベル株式会社) を使用し、同装置により各試料の窒素ガスによる77K (-196℃)での吸着等温線の測定と BET 比表面積、マイクロ孔・メソ孔容量の計算も行った。本報での吸湿等温線の測定方法は容量法²⁾である。各測定点の平衡条件は、300秒間の圧力変化が圧力計測定値の0.3%以内の場合とした。吸湿等温線の測定では、BELSORP-max-12-N-VP に接続する循環水槽の温度を開放系用低温恒温水循環装置 CTP-1000 型 (東京理化学株式会社) により 10 (±0.7)℃ 及び 20 (±0.8)℃ に制御し、温度依存性も検討した。各試料は前処理装置 BELPREP-vac II (日本ベル株式会社) によって 120℃ での真空処理を 30 分間程度行い、事前に水分を除去した。測定に使用した各試料の量は、それぞれ約 100 mg である。

結 果

Table 1 に活性炭試料の BET 比表面積、細孔容量に関する測定結果を示す。各試料の BET 比表面積の大きさはおよそ 1,200-1,600 m²/g 程度である。Fig. 1 は吸湿等温線であり、ここでの横軸は各温度での飽和水蒸気圧に対する試料管内に導入された実際の水蒸気圧の割合、つまり相対湿度とした。縦軸は活性炭の初期乾燥重量に対する、吸湿による重量増加比率である。吸湿等温線は相対湿度を徐々に増加させていく吸着の過程と、それから逆に減少させていく脱着の過程の双方を測定した。いずれの試料の測定結果でも吸着と脱着の過程は一致しておらず、ヒステリシスの状態がよく捉えられている。Figure 1 での相対湿度 100% 付近のデータから考えられる活性炭試料 1g あたりの水蒸気吸着容量はおよそ 0.5-0.6 g であり (Table 1), 多くは既報のもの¹⁾ と比べて大きな値と言える。

考 察

本報での吸湿等温線の測定は、試料管内を真空とした後に所定の圧力の超純水蒸気のみを導入する方法のため、水蒸気を含む空気と活性炭試料の接触の安定状態を測定したものではないが、活性炭の重量増減の過程は概ね同様と考えられる。活性炭の吸湿とその脱着にはヒステリシスが存在することは以前から知られており、理工学分野を中心にメカニズムやシミュレーションに関する議論が現在も続いている³⁾。ここでのヒステリシスの発

Table 1. Porous properties of the activated carbon specimens used in this research and the values of saturated water vapor pressure extracted from reference 8

Sample	A	B	C	D	E
N ₂ -BET specific surface area / m ² g ⁻¹	1,190	1,580	1,530	1,510	1,310
V _{micro} / ml g ⁻¹	0.527	0.713	0.718	0.689	0.575
V _{meso} / ml g ⁻¹	0.058	0.127	0.138	0.110	0.110
Water adsorption capacity at 20°C (293K) / g (g-carbon) ⁻¹	0.45	0.54	0.58	0.55	0.48
Water adsorption capacity at 10°C (283K) / g (g-carbon) ⁻¹	0.45	0.52	0.59	0.55	0.49

Temperature / °C	20	10
Saturated water vapor pressure / kPa	2.338	1.228

V_{micro} is the micropore volume calculated by the MP method, and V_{meso} is the mesopore volume calculated by the Dollimore-Heal method. Water adsorption capacity at each temperature was calculated from the water adsorption branch in Fig. 1.

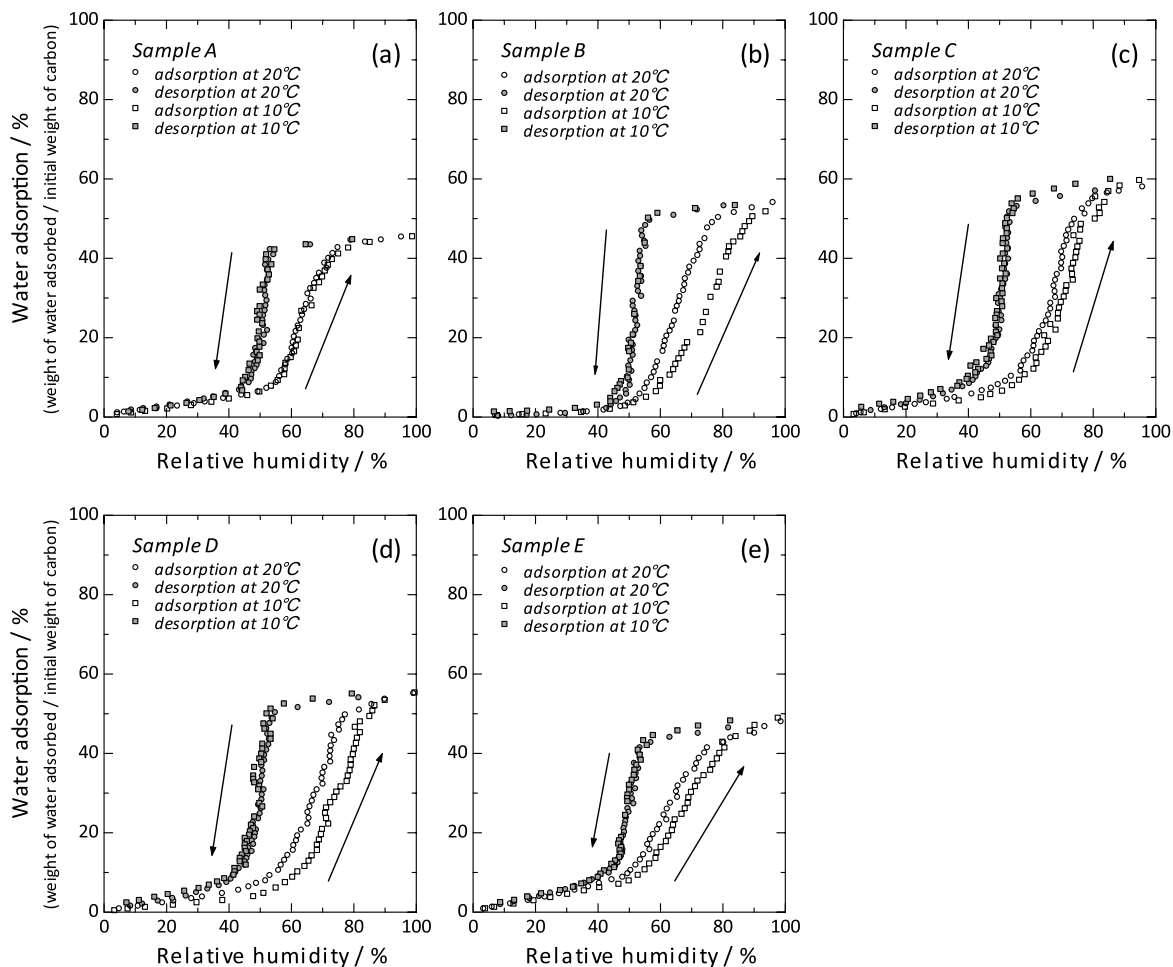


Fig. 1. Hysteresis in water vapor adsorption and desorption isotherms of activated carbon products used in Japanese gas respirators at 10°C (283K) and 20°C (293K).

生は、一般に毛管凝縮によるものと理解される^{4, 5)}。つまり、水蒸気は吸着後に活性炭の細孔内で液体として存在し、これは細孔の外の場合よりも低圧の領域まで液体のまま安定に存在できることから、脱着過程では吸着の場合よりも低圧側に測定点が分布するとの説明である。本報での測定結果を見ると、20℃での吸着過程はそれぞれ相対湿度がおおよそ60%の辺りから急激に吸湿量が上昇するが、脱着過程では50%を下回るまで水分の脱着がほとんど起こらない。これは一度吸湿が進んだ場合、周囲の相対湿度が大きく下がらなければ水分の脱着は起こりにくいこと、つまり、十分な加熱または減圧処理が伴わなくては水分の除去ができないことを示している。相対湿度50-60%の雰囲気は日本国内の気候で通年存在しうるもので^{6, 7)}、特に夏季とその前後は活性炭の管理に注意が必要である。一方、10℃での吸湿等温線は20℃の場合と比較して次の形状が見られる。

- (1) 吸着と脱着の双方で各温度での違いがほとんど見られないもの (試料A)。
- (2) 10℃では、吸着曲線がより高相対湿度側に分布するもの (試料B, C, D, E)。

Table 1より試料Aはメソ孔の発達状態が他の試料と比較して小さく、この点が吸湿平衡状態に影響していることも予想されるが、この詳細はさらに多くの試料での結果を加えた検討が必要である。10℃では20℃の場合と相対湿度が同じ値でも、実際の水蒸気圧はおおよそ半分程度⁸⁾となる (Table 1)。そのため(2)の挙動は感覚的に理解をしやすいが、各試料の水蒸気吸着容量は双方の温度であまり違いはない。また、脱着は10℃でも相対湿度50%の近傍で始まり、その推移はほぼ20℃のものと同重なっている。

以上より、比較的低温の場所でも活性炭の外気との接触はやはり好ましくない。どちらの温度付近でも、活性炭の保管場所・保管庫内の相対湿度は40%以下に維持されると吸湿による影響を防ぐために効果的と考えられる。

謝辞：本報の内容は文部科学省科学研究費補助金 (複合新領域 環境学, 20710065) の支援による研究の一部であることを記し、謝意を表す。

文 献

- 1) Abiko H, Furuse M, Takano T. Quantitative evaluation of the effect of moisture contents of coconut shell activated carbon used for respirators on adsorption capacity for organic vapors. *Ind Health* 2010; 48: 52-60.
- 2) 小野嘉夫, 鈴木 勲. 吸着の科学と応用. 東京: 講談社サイエンティフィク, 2003: 41-9.
- 3) Nakamura M, Ohba T, Branton P, Kanoh H, Kaneko K. Equilibration-time and pore-width dependent hysteresis of water adsorption isotherm on hydrophobic microporous carbons. *Carbon* 2010; 48: 305-12.
- 4) 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫. 吸着の科学 第2版. 東京: 丸善, 2001: 52-7.
- 5) Everett DH. Adsorption hysteresis. In: Flood EA, ed. *The solid-gas interface*. Vol.2. New York: Marcel Dekker, 1967: 1055-113.
- 6) 気温の月別平年値 (℃). 自然科学研究機構国立天文台編. 理科年表 平成22年. 東京: 丸善, 2009: 176-7.
- 7) 相対湿度の月別平年値 (%). 自然科学研究機構国立天文台編. 理科年表 平成22年. 東京: 丸善, 2009: 216-7.
- 8) 水の蒸気圧. 社団法人日本化学会編. 化学便覧 基礎編 改訂第5版. 東京: 丸善, 2004: II-182.