

多孔質カーボンの透過率と孔径分布

福田 義 民

河 添 邦 太 郎

化学工場における装置材料として重要な多孔質カーボンの透過率、平均有効孔径、比表面積等について述べると共に、孔径分布を取扱う一つの方法を示す。

多孔質カーボン

化学工場の技術者にとつて一番頭をなやまされる問題の一つに装置の材料があるが、今日ではカーボンによつて或程度の解決を見ている。カーボンが装置材料として登場したのは1927年であるが、その後急激に特長が認められて、熱交換器、冷却器、ポンプ、反応装置、ラッシュヒリング等を使用され、昨今では National Carbon Co. あたりは装置材料としてのカーボンの賣上が電気用のそれを凌駕するといつた状態に達している。カーボンの出現により可能となつた操作は数多くないが、特に弗素、鹽素、磷酸等の工業はその利用に負うところが多い。

多孔質カーボンは porosity (有孔率) が大となるように粒度の揃つたピッチコークスを適当なバインダーで焼結させるか、(炭素質)、さらに黒鉛化(黒鉛質)したもので、カーボンとして耐薬品性、耐熱性を有する外に透過率が大であり、かつ氣孔が小さいという特色を備えている。用途はこの特色から察せられるように (1) 腐蝕性の液體、熔融鹽、熔融金屬の濾過、(2) diffuser が主であつてその外電解酸化、電解還元の電極、保温材などにも使用されている。

この多孔質カーボンの應用に當つて何が問題となるであろうか。強度、弾性率、比抵抗、膨脹係數、熱傳導度等の物理的性質はもちろんのこと、さらに濾過に對しては透過率と濾孔徑の知識が必要であり、diffuser に對しては同様に壓力損失對流量の關係、孔径、界面接觸角等に關する資料が要求されるであろう。これらにつき日本カーボン株式會社の依頼によつて測定を行つたのでその概略を以下に紹介する。

透 過 率

粒末や粒子の集合體を流體が通る場合に流量が斷面積と壓力勾配に比例することは Darcy の法則で知られており、これに基いて透過率は單位斷面積、單位壓力勾配に

おける流量で表わされる。この透過率は形狀、porosity 等を示す一つの特性として多孔質のものにとつても重要であるけれども、亂流領域の透過性が必要な場合も出てくるから透過試験の結果は透過率の代りに平均有効孔径で示す方が都合よい。平均有効孔径 d_e は流體がその中を層流狀態で流れる際の壓力損失 h (水柱) と流量 Q とから次式によつて計算される。(1)

$$d_e = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{32 \mu L Q}{g h A \varepsilon}} \quad (1)$$

ここに L , A , ε はそれぞれ試料片の厚み、斷面積、porosity を示し g は重力加速度、 μ は使用流體の粘性係數である。

(1) 式は多孔體を毛細管の集合と見なして Poiseuille 式を適用することにより得られる。その際毛細管の實際の長さが問題となるが、これについては諸家の検討によつて粒狀層の長さのほほ $\pi/2$ 倍ということに到着しているのでこの値が用いられている。

幾つかの試料の porosity と平均有効孔径を次にあげて見よう。

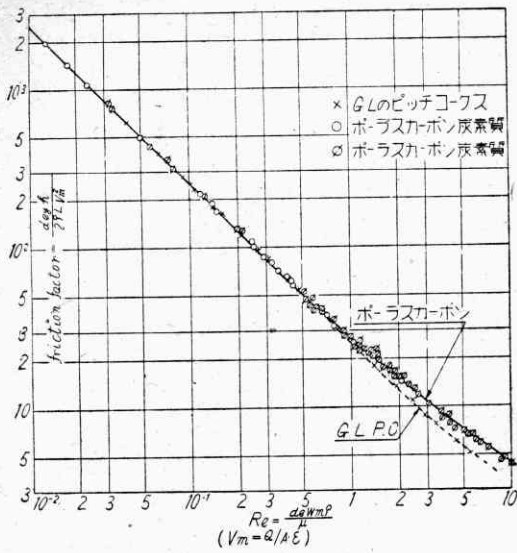
第1表 平均有効孔径と Porosity

No.	G. L. ピッチ コークス		炭 素 質		黒 鉛 質	
	ε	$d_e(\mu)$	ε	$d_e(\mu)$	ε	$d_e(\mu)$
1	0.55	96	0.39	56	0.49	85
2	0.56	72	0.44	54	0.51	56
3	0.55	47	0.45	50	0.51	42
4	0.55	34	0.42	37	0.50	29
5	0.55	25	0.35	14	—	—

平均有効孔径を使うと摩擦係數と R_e の關係は第1圖のように炭素質、黒鉛質をとわず一つの線によつて表わされる。従つて試料の d_e および ε の値が知れている時はこの曲線から廣い範圍にわたつて流量と壓力損失の關係を求め得る。破線は原料たる G. L. のピッチコークスを單に充填した場合を參考までに示したもので、その限界 R_e 數は多少大きい。多孔質カーボンの内でもこのようなずれが d_e の値如何によつて見られるけれども一つの曲線と見做せる程度である。なお實驗に使用した流體は Technical white oil, 水, 空氣である。

また透過率から Carman の式⁽²⁾

$$S_w = \frac{14}{\rho(1-\varepsilon)} \sqrt{\frac{\varepsilon^3 h A}{\mu L Q}} \quad (2)$$



第 1 圖 摩擦係数 vs Re 数

を用いて比表面積 S_w を計算できる。 ρ は試料の眞比重を表す。同じ試料の比表面積を計算して見ると第 2 表の値が出てくる。(2) 式を使つて透過のデータより比表面積を出すところの透過法は、腐蝕法や吸着法に比し簡便であるので試料の性質、目的にもよるけれども広く使用され、セメントの試験はもつぱらこれが採用されている。

第 2 表 比表面積 (cm²/gr)

No.	G. L. ヒッチコークス		炭素質	黒鉛質
	透過法	平均粒径より*		
1	254	83	226	208
2	358	113	290	323
3	509	184	326	432
4	697	220	391	595
5	1150	—	753	—

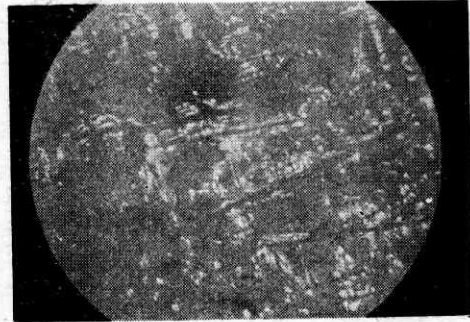
* 平均粒径の球と考へて算出した比表面積。透過法の値との比が形状係数。

以上の量はいずれも相互に關聯を持つ量であるが、平均有効孔径は文字通り孔径のめやすを示すと共にまた流動性能を表わす點で應用面に重要であり、比表面積は内部構造の尺度として製造工程の焼成、黒鉛化等の機構の考究に缺くことのできないものであろう。

孔 徑 分 布

多孔質カーボンは径の等しい毛細管から成つている譯ではなく、平均有効孔径は單なるめやすにすぎない。製品の良否を判定するとか、使用する操作の要求を満すかどうか検討するような場合は、孔径の分布といった微細的統計的性質を明かにする必要がある。ところでここに考えなければならぬのは粒子の集合體や燒結された多孔體の構造は不規則でかつ間隙は縦横につながつてゐるということである。第 2 圖の反射顯微鏡寫眞は多孔性炭素質カーボンのこのような構造を示している。あまり明

瞭でないが黒い部分がカーボン粒子である。従つて毛細管的な孔という概念が適用できるかはなほ疑問であり孔径の分布といつても曖昧なものとならざるを得ない。しかしながら上述のように平均的な尺度のみでは解決できない問題があるので近似的或は間接的でも良いからこれを表現することが望ましい。以下一應便宜的におおの獨立して相互に關係をもたない細管の集合——形は不規則でもかまわないが——と考へて取扱を進めて見よう。



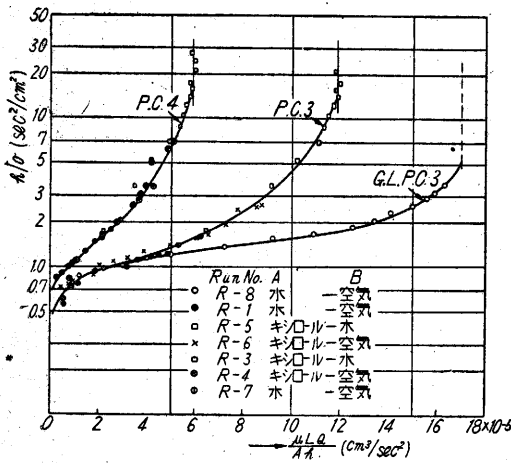
第 2 圖 多孔質カーボンの内部構造
黒い部分がカーボン粒子

從來このような多孔物質の内部構造を解明することは色々試みられており、その方法として、粗いものには液體上昇の高さや速度を見るときか、透過率と電導度(または電氣滲透)を見るときか、または最少透過時間の測定、その他の方法があり、觸媒の担體のような微細構造のものに對しては高壓水銀法、吸着法等の方法がある。しかし多孔質カーボンの空孔の大きさからいつて、或は孔径の分布という目的からいつてこれらの方法はいずれも適當でない。この爲二液界面もしくは氣液界面の透過壓とその際の透過率、置換液量を平行にしかも逐次的に測定していく方法を用いた。これによればかなり解明ができるように思われる。

この方法はあらかじめ試料を水、有機溶劑(以下 A と記す)にて飽和し、これを空氣、水その他(以下 B と記す)によつて徐々に加壓する時は、空孔の徑に應じて順次 A が B によつて置換され透過が行われるということを利用するのである。いわば小さい孔に栓をしておいて大きい孔だけの時の透過率を調へ順次栓を抜いていくといつた方法である。ある壓力の場合に A.B の界面は細管の内部で壓力と鈎合ふ所に止まつているが壓力が高くなるとさらに狭い所に達し、遂には透過してしまう。界面が止る断面は動水半徑 r_H が σ/gh に等しいような断面である。ただし $\sigma = \sigma_{AB} \cos \theta_{AB}$ であつて σ_{AB} は A.B 間の界面の張力、 θ_{AB} は壁に對する接觸角である。従つて界面が細管を通り抜けて B が流れ始める時の壓力から細管の最も狭い——動水半徑の最も小さい——部分の動水半徑が知れる。實際には個々の細管についてこのような壓力を見ることはできないから、壓力を上げた時

の透過率の増加よりその壓力に相當する動水半徑の細管が存在すること、またその本數等を見出すのである。

さて順次に壓を高め壓力 h と流量 Q を測定し h/σ 對 $\mu LQ/hA$ で整理すると試料について特有の曲線が得られる。 h/σ の種々の値に對する各細管内の界面の存在位置やまた界面の通り抜けてしまつた細管等は試料の内部の構造に應じて決つており、従つて試料より押出される A 液の量や透過率と h/σ の關係が一定となるのである。多孔質カーボンおよび G. L. のピッチコークスのこのような特性曲線を第 3 圖に示した。勿論 h/σ を對數にとらなくても良いのであるが、未知の接觸角を求める場合にこのプロット法が便利である。



第 3 圖 $\frac{h}{\sigma}$ 對 $\frac{\mu LQ}{A \cdot h}$

この特性曲線を利用して接觸角を測るには測らうとする A. B 兩流體によつて置換實驗を行い h/σ_{AB} 對 $\mu LQ/hA$ の曲線を描く。そうするときはその曲線は特性曲線と平行で同一の $\mu LQ/hA$ に對する兩者の値の比が $\cos \theta_{AB}$ となる。このようにして得た接觸角を第 3 表に示した。

第 3 表 接觸角表

A~B	$\cos \theta_{AB}$
キシロール—水	0.76
キシロール—空氣	1.00
水—空氣	0.90

第 3 圖のような特性曲線、或はそれを書き換えた動水半徑對透過率の關係 (第 6 圖参照) は孔徑分布の一つの形態といえるもので、これからでも孔徑の均一性、製造工程中の變化等を容易に判斷できるのである。しかし透過率よりもつと具體的な孔の數や比表面積で分布を表す方法がないものであろうか。

断面が同徑圓であるような毛細管から構成されている

多孔體の場合は特性曲線の勾配から孔徑分布が得られる。

半徑が $r \sim r+dr$ の範圍にある細管の單位斷面積における數を $f(r)dr$ で表すと Poiseuille の式から

$$\left[r^5 f(r) \right]_{r=\frac{2\sigma}{h}} = \frac{8}{2.3\pi g} \frac{d[\mu LQ/hA]}{d[\log(h/\sigma)]} \quad (3)$$

なる關係があるから r 對 $f(r)$ の分布曲線が求められる。これを普通の多孔體に對し適用しても妥當な結果が出る場合はまれであるのは當然で、多孔質カーボンの場合も $f(r)$ の値が非常に大きくでる。殊に小さい r に對する $f(r)$ が大きく、ためにこの分布函數を使つて porosity, 比表面積等を計算すると實測値とはなはだしくかけ離れた數値が出てくる。方法の原理からして r は各細管の最狹部の徑を示し一方 r が小さくともその細管自體の透過率は小さくないためであると考えられる。

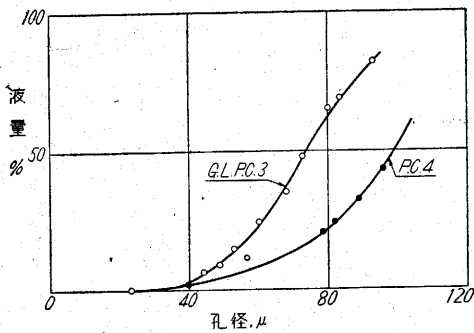
このような分布函數が適當でない場合には別の考察を行うことができる。 σ/hg は最も狭い斷面の動水半徑を表すが、一方各細管の容積と表面積の比は細管全體の動水半徑を示すと考えられる。兩者の比が大ききによらずほぼ一定という前提を設けるならば、これと、透過率對比表面積の關係を示すところの Carman の式から色々の徑についてそれより大きい細管の有する容積および比表面積を計算できる。比によりこれらの値が變つてくるから多孔體全體の porosity および比表面積と比較して適當な比が定められる。カーボンについて第 3 圖より求めて見るとその比が大體 2 という値となり、徑に對するその徑より大きい細管の porosity と比表面積の關係は第 4 表のようになる。孔の徑は動水半徑の代りにその 4 倍の相當圓徑で示してある。

第 4 表

孔 徑	G. L. ピッチ コークス No. 3		多孔性炭素質 No. 3	
	ϵ	S_w (cm ² /g)	ϵ	S_w (cm ² /g)
117 μ 以上	0	0	0	0
92 "	0.018	7.0	0.016	6.2
72 "	0.062	29	0.043	20
56 "	0.167	99	0.090	51
40 "	0.331	254	0.175	132
32 "	0.452	393	0.254	218
24 "	以下 0.10	/	0.394	430
			以下 0.051	/

このような關係から色々な判斷を下すことができるのはいうまでもないが、また上のような比の大小はものによつて異なる管で比からも構造を檢討できる。

次に前に述べたように構造によつて h/σ と、押出される A 液の量の關係は定まつてくる。これを利用して孔容積の分布を解析したり接觸角を求めたりすることができる。



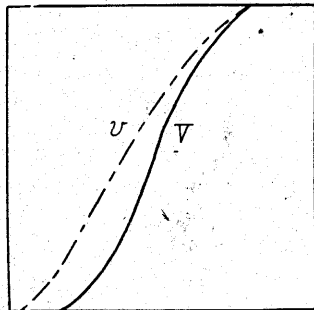
第4圖 置換された液と孔径

孔の形は不規則で攢りや収縮が存在するからこれを δ なる長さに分割して考える。 n 番目の壓力の時までに出来た A 液の量の百分率を v_n とし、 n 番目の壓力に相當する徑よりも大きい徑の部分の容積百分率を V_n とすると両者は

$$v_n = \frac{\delta}{L} \frac{V_n}{(1 - p_n)} \quad (4)$$

という關係にある。 p_n は n 番目の壓力に擔當する徑より大きい徑の孔數の割合を示す。 v_n と V_n の關係は

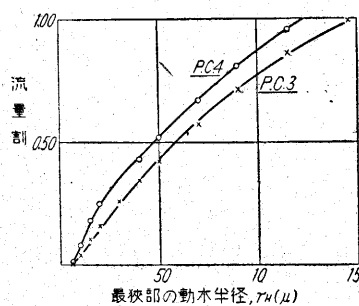
圖で示すと第5圖のようになり、 v_n の曲線がシャープに増加する程分布範圍が狭い。最後にこのような分布と濾過性能の關係を求めて見よう。



第5圖

濾過において原液が多孔體を通る場合おのおのの孔に分配されて流れるが、その分配割合は第3圖より求められる。

第6圖は孔の徑とそれより大きい孔を流れる流量の關係を示している。



第6圖 多孔質カーボンの流量分布

濾液の中に入ってくる粒子の重量%、 W は、次のようになる。

$$W = \int_0^{\infty} \frac{dv}{dr_H} dr \int_0^{r_H} \frac{dw}{dD} dD \quad (5)$$

r_H : 孔の最狭部の動水半径、 v : r_H より大きい孔を流れる流量の割合、 D : 懸濁粒子の徑、 w : D より大きい粒子の重量%、 C : 比例恒數。

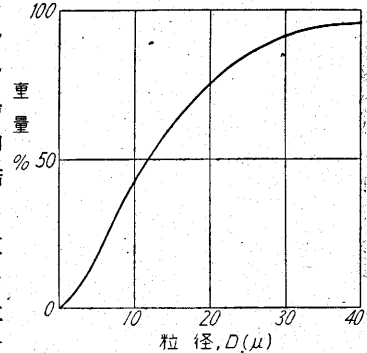
C という比例恒數は濾過作用をする濾孔徑と最狭部の動水半径の比であつて濾孔の形狀と共に懸濁粒子の形狀 (D はストークス徑であるから) を含むものである。

多孔質カーボン炭素質により、第7圖のような粒大分布

布 (ピベット法による) のガラス粉末の1%溶液を少量濾過してこの場合には C の値が約2であるという結果を得た。

第5表は實驗値との比較の一例を示すもので、計算値は $C=2$ として

出している。濾過



第7圖 ガラスの粒大分布

試料は沈降分析を行つて適當する時間にピベットにて採取している。

第5表 炭素質 No. 3 による濾過 (透過重量)

懸濁粒子の分布範圍	實驗値 (g)	計算値 (g)
29 μ 以下	0.0099	0.0012
23 "	0.0093	0.0122
16 "	—	0.0263
11 "	0.0239	0.0275
5 "	0.0217	0.0184

結論として濾過の場合は、懸濁粒子の粒度分布の範圍に孔徑の分布を持つような多孔質カーボンを使用すれば良く、その孔徑としては r_H の2倍の値をとれば良いといへる。

結語

以上研究方法や結果の概略を示したが何分複雑なものであるため多くの前提を設けねばならず、どの程度眞實を解明できたか疑問の點が少くない。さらに系統的な研究にまたねばならぬ所大なるものがある。

最後に本研究の一部は土、粉體、粒體連合講演會で報告したことを附記すると共に協力をいただいた趙、川端、宍倉、池田諸氏に厚く謝意を表する次第である。

(27. 4. 9)

文獻

- (1) Hatfield, M. R., I. E. C. 31 1419 (1939)
- (2) Carman, P. C., J. S. C. I. 225 T (1938)