

活性炭に関する研究

第1報 塩化亜鉛賦活法について

田中 穆・館 勇

(木材化学第1研究室)

Kiyoshi TANAKA and Isamu TACHI : Studies on Active Carbon

[I] Preparation of Active Carbon by Zinc Chloride Process.

(I) 緒 言

木材完全利用の見地から廃材活用の一方法として、鋸屑から活性炭の製造を試みた。従来も廃材等特に鋸屑からの活性炭の製造は脱色炭、脱臭炭、ガス吸着炭等を対象として行はれてゐたが、最近硬化油脂、合成樹脂の製造、高速度印刷、空気電池⁽¹⁾等の発達はその目的に適合する特殊活性炭の必要を生じ、再び活性炭の製造研究が活潑⁽²⁾となつて来た。著者等は数種の樹種から塩化亜鉛法によつて活性炭を製造しての性質について二三の実験を行つたからこゝに報告する。

(II) 実験法及装置

(1) 原 料

一般に木材の造材製材の際の損失量は第1表⁽³⁾に示す如く、造材の際に17%で製材の際に36%に達する。この53%に及ぶ損失のうち廃材として利用し得るものは、造材の10%前後、製材の15%前後即ち木材の20乃至30%位であると考へられる。

第 1 表
選材損失

根 株	梢 端	瑕枝乾材	雑	計
2%	10%	4%	1%	17%

製材損失

樹皮	鋸屑	木屑	背板	乾枯	再生	雑	計
7%	9%	6%	8%	2%	3%	1%	36%

用ひた材は、アカマツ (*Pinus Densiflora* S. et Z.), ヒノキ (*Chamaecyparis Obtusa*, S. et Z.), カバ (*Betula japonica*, Sieb.), ブナ (*Fagus Sieboldii*, Endl.), ミツマタ (*Edgeworthia papyrifera*, S. et Z.), ワツトル (*Acacia mollissima*, Wild.) 等で風乾物を当研究室の粉碎機で粉碎したものであつてその性状は第2表に示す通りである。

第2表 鋸屑粉碎度
篩分試験

	水分	灰分	比容	mesh 42以下	42~80	80~100	100以上
	%	%		%	%	%	%
アカマツ	13.3	0.35	7.0	—	70.0	20.0	10.0
① ヒノキ	14.5	0.19	4.3	75.0	10.0	5.0	10.0
カバ	13.5	0.26	7.3	70.0	16.0	8.0	6.0
ブナ	15.3	0.53	4.8	—	43.4	20.0	26.6
② ミツマタ	5.5	—	5.1	86.0	8.0	4.0	2.0
ワットル	15.2	0.98	10.0	83.3	12.9	1.8	2.0

① ヒノキは嵯峨福井製材所の鋸屑。

② ミツマタは 60°C 2hrs 乾燥後粉碎せるもの。

(2) 実験装置

(a) 横型電気炉に直径 2cm 長さ 50cm の鉄管を装入し、1回の試料 10g を用ふ。

(b) 電気炉に、内容 150cc の鉄製乾溜釜を装置し、1回の試料 50g を用ふ。

(3) 賦活方法

試料を 50% 塩化亜鉛溶液に浸漬し、400°C 以下にて加熱炭化し第1次炭を得る。これを温水、稀塩酸酸再び温水にて充分洗滌し、これに重量の 2~3 倍量の蒸溜水を添加し、電気炉中に装置し、加熱賦活し、磁製ボールミルにて粉碎した。

(4) 活性度測定法

活性炭の活性理論は現在のところ充分確立されてゐない。従つて活性度測定法も不充分であるが、従来一般に用ひられてるメチレン青法及カラメル液脱色法を用ひ比較した。

(a) メチレン青法。試料 0.1g を共栓三角フラスコに採り、0.1%メチレン青溶液を加へ、10%塩酸にて酸性となし、10分間振盪し、比較標準液と比較し色度の一致した時のメチレン青溶液使用 CC 数を以て表はす。

(b) カラメル溶液法。精製の白砂糖 60g を水 40cc で溶解し、これに濃硫酸 5cc を水 20cc で稀釈した液を加へ、湯煎上で 30分 間加熱しこれに熱時 10g の苛性ソーダを加へ直火で 5分間煮沸し冷却後中性となし正確に 300cc としたるものを原液とす。

試料 0.1g にこの原液を適当に稀釈したものの適量を加へ標準液と比色計にて比色の脱色力 % を算出する。

(c) 香港原糖溶液。市販香港糖を 13°Brix 溶液としてカラメル溶液法に準じ比色法により、比較試験を行つた

(Ⅲ) 実 験 結 果

(1) 温度と収量との関係

試料としてヒノキを用ひ (a) 型加熱装置を用ひ行つた。その結果は第3表に示す如く、温度の上昇と共に収量は減じたがメチレン青価は上昇する。

(2) 加熱温度と収量との関係。

次いで加熱時間と収量の関係をアカマツの第一次炭を用ひ (a) 型加熱装置を用ひ行ひ第3表 (b) の結果を得た。

(3) 市販活性炭の二三の性質。

活性度の高いことは望ましい然し同時に収量は 20%前後少くとも 15%以上であることが望ましい。このためには如何にすべ

きかを考慮し一応市販活性炭の二・三の性質を調べてみた。即ち第4表に示す如く、カラメル価にあつては 61.4% から 83.8%, メチレン青価にあつては 8.0~18.5 であつた。尙灰分は案外多かつた。

第 3 表

a). 加熱温度と収量 (ヒノキ 10g 1hr 加熱)

活性化温度°C	600	700	800	850	900
収 量 %	25.0	20.0	20.0	17.0	15.0
メチレン青価	6.0	8.0	10.0	10.0	13.0

b). 加熱時間と収量

活性化温度°C	800			850		
加熱時間 hr	1	2	3	1	2	3
収 量 %	20.0	17.0	14.0	18.5	15.0	12.5
メチレン青便	10.0	15.0	18.0	15.0	17.0	18.0

第4表 市販活性炭の諸性質

		カラメル 一 種	メチレン青 二 種	塩 化 物	硫 酸 塩	鉄	灰 分	色 調
		%以上	cc以上	%以下	%以下	%以下	%以下	
規 格	特 1	95	18	0.02	0.03	0.01	3.0	
	特 2	93	15	0.03	0.05	0.02	4.0	
	1 号	90	13	0.04	0.07	0.03	5.0	
	2 号	85	10	0.06	0.09	0.06	7.0	
武 田		73.8	18.5	—	—	—	4.19	赤 褐
下 里		56.3	13.5	0.05	—	0.03	7.81	黒 灰
片 上		61.2	11.5	—	—	0.05	3.84	〃
山 中		83.7	8.0	0.06	—	0.06	8.74	赤 褐
四 国		61.6	9.0	0.02	—	0.03	3.99	白
山 久		61.4	15.0	0.02	—	0.04	3.81	白
酸 炭 素		62.0	15.0	—	—	—	2.99	黒 灰

(7) 種々なる樹種よりの活性炭の製造。

次いで樹種による活性炭の生成について実験を行つた。針葉樹としてアカマツ、ヒノキ、潤葉樹

としてカバ、ブナをその他土佐産のミツマタの廃材、最近植樹され来つたワツトル樹を、更に参考のため瀘紙、リグニン、亜硫酸パルプを並び行つた。電気炉は (b) 型を用ひ、試料 50g を 300°C., 2hrs で第一次炭を 800°C, 4hrs で第二次炭をつくりこれについて諸性質を調べた。

第5表 各種原料からの活性炭

	第一次炭			第二次炭			活性炭			メチレン 青 液	カラメル	香港糖	電気伝導度 ※
	試料	温度	時間	収量	温度	時間	収量	収量	収量				
	g	°C	hr	g	°C	hr	g	g	%	cc	%	%	Ω/cm
アカマツ	50	300	2	107	800	4	14.0	13.0	26.1	18.0	56.5	82.2	3.44×10^2
ヒノキ	50	300	2	97	800	4	20.0	17.0	34.1	19.0	32.6	88.2	7.50×10^3
カバ	50	300	2	63	800	4	15.0	14.0	28.1	18.0	—	76.6	1.17×10^2
ブナ	50	300	2	83	800	4	17.0	13.0	26.1	20.0	52.1	84.5	—
ミツマタ	50	300	2	95	800	4	12.7	8.9	17.0	22.4	38.2	91.6	—
ワツトル	50	300	2	88	800	4	14.5	10.2	20.0	17.5	—	78.5	—
瀘紙	50	300	2	165	800	4	14.5	14.0	28.1	17.5	59.1	86.5	—
亜硫酸パルプ	50	300	2	150	800	4	13.0	12.0	25.0	20.0	50.1	85.8	—
リグニン	50	300	2	98	800	4	28.5	27.0	54.0	20.0	—	74.6	1.47×10^4

※ 電気伝導度については次報に詳説する。

III 結 論

塩化亜鉛法による活性炭製造について研究を行つた。

- 処理温度第一次炭は 300°C 第二次炭 900°C 以下で行つた。
- 実験の範囲内では処理温度高き程処理時間長き程収量は減するが活性度は高い。
- 樹種による差異は賦活法さへ適切であればさして認められなかつた。
- カラメル試験、メチレン青試験、香港糖脱免力電気伝導度等の測定を行つたが、これ等の活性度順位は各々何れも一致はしなかつた。この点について種々原因が考へられるがこれについては今後の研究に待ちたい。

最後にこの研究費の一部は文部省の科学研究費によつた。こゝに記して感謝の意を表する。

Résumé

The active carbon was prepared by soaking the sawdust of *Pinus* (Akamatsu), *Chamaecyparis* (Hinoki), *Betula* (Kaba), *Fagus* (Buna), *Edgeworthia* (Mitsumata), *Acacia* (Wattle), and filter paper, sulphite pulp, lignin from wood saccharification, in the 50% Zinc chloride solution overnight and heating in the solution for 1hr. at 80–90°C. and then the solution was decanted and then was dried, carbonized and activated.

The activated carbon was weighed, washed with 1 : 3 HCl and washed with hot water to remove HCl, and reweighed. Yield of waste wood 17.5—34.2%, and that of waste lignin 54.0% of activated carbon were obtained.

The adsorption of methylene blue, caramel solution, Hongkong raw sugar solution were used for measuring the adsorption power of the activated carbon, values at 17.5—22.4cc. methylene blue, 38.1—59.1% caramel solution, 74.6—91.6% Hongkong raw sugar solution, the activated carbons having above power were obtained. But relations have been found neither between these three processes of tests nor between the three adsorbing powers.

文 献

- 1). V.R.Deitz ; Bibliography of Solid Adsorbents 1900~1940,
田丸節郎. 池上修也. ; 日化. 54, 1088 (昭8).
加藤与五郎. 水野滋. ; 工化. 46, 961,964 (1943).
馬場有政. 渡辺修次. ; 燃協誌. 22. 819, (1943).
E.W.Harris. ; Ind. Eng. Chem., 34, 1057(1942).
G.C.Williams. ; Ind. Eng. Chem., 35, 251(1943).
- 2). 鈴木善郎. ; 日化. 73, 478(1952).
渡辺 潤. 白木富造. ; 電化誌. 19. 274(1952).
三宅秀勇. 杉浦銀治. ; 林木誌. 32, 144(1950).
J.H.Hussle. ; Active Carbon.(1951).
- 3). Brown. ; Timber Products and Industry, pp. 18(1947).