

活性炭に関する研究

第 2 報 水蒸気賦活法及開放炉賦活法について

田 中 穆・館 勇

(化学第 1 研究室)

Kiyoshi TANAKA and Isamu TACHI : Studies on the Active Charcoal II.
Preparation of Active Carbon by Steam Process, and in a Furnace
with Admission of Air.

緒 言

炭素を含有する物質は総べて活性炭とすることが出来るが、賦活の方法により、又原料の物理的・化学的性質によりその難易はあるべきであると考へられる。さきに塩化亜鉛法について研究を行つたが、こゝに水蒸気法賦活法と、開放炉賦活法について報告する。

1) 水蒸気賦活法について

水蒸気賦活に関しては石炭、木材、海藻その他農産廃物を原料として、幾多の研究が行はれてゐるが、その結論として、一般に

- (a) 炭素含有物質を 10 mesh 以下の大きにすること、
- (b) 過熱蒸気を用いること、
- (c) 賦活温度は 900°C 前後とすること、
- (d) 第 1 次炭をつくる時出来るだけ炭化水素類の残留することを防ぐこと、

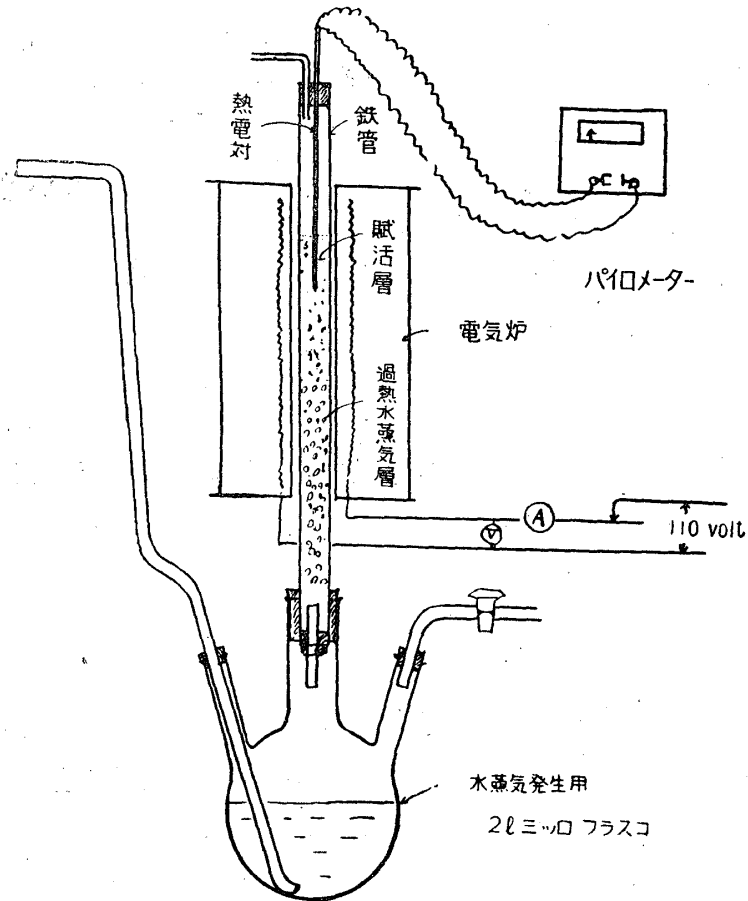
等が主張されている。

実 験 装 置

第 1 次炭を得るためには、内径 20 cm、深さ 35 cm の鉄製乾溜釜を電気炉中に装置し炭化を行つた。第 2 次炭即ち賦活のためには第 1 図に示す様な装置を用いた。

- (a) 内径 2.2 cm 長さ 50 cm の鉄管、
- (b) 熱電対、 (c) 電気炉、
- (d) パイロメーター、
- (e) 内容 2l、三ツ口、フラスコ、
- (1) 木炭層、
- (2) 過熱水蒸気層、

第1図 水蒸気賦活装置



試料

直径 0.5 cm 前後の太さの小枝を剥皮の上、10~15 cm の長さとなし、第1次炭をつくりこれを更に 0.8 cm の長さとなして賦活を行う。

用いたる樹種は、アカマツ (*Pinus densiflora S. et Z.*), ヒノキ (*Chamaecyparis obtusa S. et Z.*), ツガ (*Tsuga Sieboldi Carr.*), クリ (*Castanea crenata S. et Z.*), クヌギ (*Quercus acutissima Carr*), ムクノキ (*Aphananthe aspera Plauch*), 等であつた。

実験方法及実験結果

第1次炭の炭化は加熱時間60分乃至75分、最高温度 300°C となし乾溜生成ガス、タール類を出来るだけ除去するために、サツカーでゆるく吸引しながら加熱した。

第2次炭の賦活に際しては、(1)加熱の速度、(2)最高温度、(3)最高温度持続時間、(4)収量等が重要な条件と考へられる。水蒸気賦活に関しては幾多の研究²⁾がある即ち、賦活は 600°C 附近から行はれるがこの温度の賦活では、表面に炭化水素が吸着されていて、活性度は直ちに低下する。然し、850°C 以上に加熱し水蒸気を通ずると、表面に吸着されている炭化水素は除去され炭素の表面が清浄となり、活性度を高める。又水蒸気を通じながら加熱すると炭素は一部酸化され毛細孔は増加す

るものと考えられている。然し加熱が過度になれば灰分を増加し、又収量を感じる。この様な賦活の条件を考慮しこゝでは75分で850°Cとなしこの温度に15分間持続せしめて賦活を行つた。

賦活活性炭の試験は、メチレン青0.1%溶液吸着試験と、最近活性度と電気抵抗との関係が論ぜられて来たのでこれも測定した。その結果は第1表に示す様な結果を得た。

第1表 水蒸気賦活法

	第一次炭		第二次炭			活性炭	
	試料	収量	試料	収量		メチレン青	電気抵抗
				第一次炭	原料		
1.アカマツ	g. 62.8	% 24.8	g. 6.5	% 50.9	% 11.3	cc. 15.0	Ω/cm^2cm 1.1×10^3
2.ヒノキ	30.0	36.4	5.0	50.0	16.0	15.2	1.11×10^5
3.ツガ	46.5	25.4	5.0	52.0	14.8	10.0	1.11×10^5
4.クリ	29.0	25.8	5.0	58.0	15.1	12.2	1.11×10^5
5.クスギ	34.5	39.2	5.0	30.0	9.0	18.0	1.0×10^2
6.ムクノキ	25.0	32.0	5.0	64.0	15.4	13.0	1.1×10^5

収量は、第1次炭24%から36%の間であり、第2次炭は原料小枝に対し、9.0~16.0%の間であつた。

メチレン青価は、クスギが最高で、18.0ccであり、アカマツ、ヒノキがこれに次ぎ良好であつた。電気抵抗は、クスギが最も低く他は何れも比較的高かつた。

2) 開放炉賦活について

一般に活性炭の賦活は空気を遮断して行はれているが、一方に於て空気を通じ部分酸化を行う方法³⁾や坩堝を用い空気を遮断せずに⁴⁾賦活を行う方法も報告されている。

開放炉を用い空気を遮断せずに高収量で活性炭が得られれば操作や装置が簡易化されるものと考えこの方法を研究した。

現今植物性繊維の防火剤として考えられているものは、第2表⁵⁾に示す様なものである。

[I]類は、比較的低温で熔融し分解生成物が、耐熱性の固状泡を形成するもので、結晶水を多量に含むものが多い。

[II]類は、無機酸及びその塩類或は熱により酸を遊離することの出来る塩類であつて一般に[I]よりも弱いものである。

[III]類は、加熱により不燃性ガスを発生するもので、炭酸塩、塩化物、アムモニウム塩及び結晶水を多く含有する塩類である。

これ等のうち今まで賦活実験に用いられているものは、硼酸⁶⁾、磷酸、塩化亜鉛⁷⁾等である。

この実験に於ては、硼砂、硼酸の飽和溶液の混合液を用いた

第 2 表 植物纖維防火剤

- 〔Ⅰ〕 硼砂. $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$., 硫酸アルミニウム $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$.
 硼砂: 硼酸 (7:3). $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} : \text{H}_3\text{BO}_3]$
 硼砂: 硼酸: 第二磷酸アムモニウム (7:3:5). $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} : \text{H}_3\text{BO}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$.
 硼砂: 第二磷酸アムモニウム (1:1). $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$.
 磷酸ソーダ: 硼酸 (1:1). $[\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} : \text{H}_3\text{BO}_3]$.
 硼酸: 第二磷酸アムモニウム (1:1). $[\text{H}_3\text{BO}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$.
- 〔Ⅱ〕 磷酸. $[\text{H}_3\text{PO}_4]$., 磷酸アムモニウム類. $[\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4]$.
 $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 ; \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$. サルファミツク酸. $[\text{NH}_2-\text{SO}_2-\text{OH}]$.
 アムモニウムサルファメート. $[\text{NH}_4-\text{O}-\text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2]$.
 硫酸アムモニウム. $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$. 塩化亜鉛. $[\text{ZnCl}_2]$.
 硫酸アルミニウム: 第一磷酸アムモニウム $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : (\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4]$.
 アムモニウムサルファメート: 第二磷酸アムモニウム $[\text{NH}_4-\text{O}-\text{SO}_2-\text{NH}_2 : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$.
- 〔Ⅲ〕 炭酸ソーダ $[\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$., 塩化アムモニウム. $[\text{NH}_4\text{Cl}]$.
 臭化アムモニウム $[\text{NH}_4\text{Br}]$. 硫酸アムモニウム $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$.
 アムモニウムサルファメート $[\text{NH}_4-\text{O}-\text{SO}_2-\text{NH}_2]$.
 第三磷酸ナトリウム $[\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$. 塩化カルシウム $[\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$.

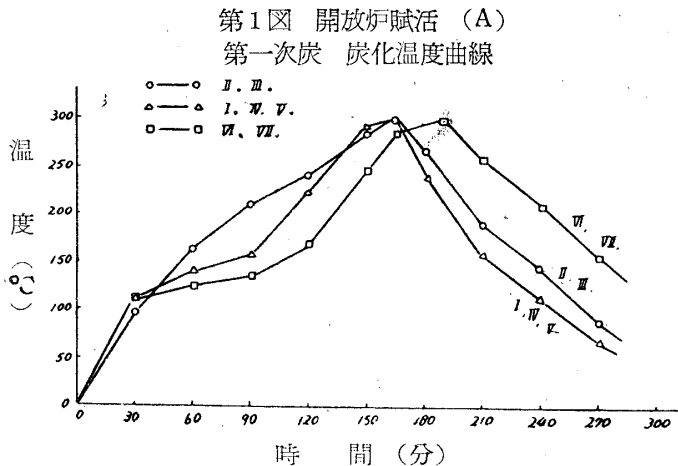
実験装置

第1次炭の炭化は水蒸気賦活法の時と同方法によつた。第2次炭の賦活は第1次炭を、直径7.5 cm 深さ21 cm の電解用素焼円筒中に入れ電気炉中に装置し加熱した。

試料は[A]はヒノキの丸鋸屑屑, [B]は各種樹種材を帯鋸で立て、堅挽きとした鋸屑を用いた。

実験結果

実験[A] ヒノキの丸鋸屑を用いて賦活条件を決定した。その結果は第2図, 第3図, 第3表に示す如きものである。



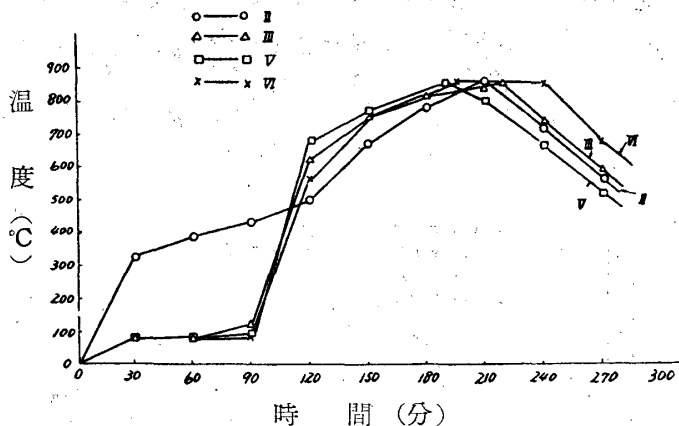
即ち、第1次炭炭化温度は最高温度 300°C, これに達する時間は、150分乃至180分であり、第2次炭の賦活最高温度 850°C, これに達する時間、210分前後、最高温度持続時間、15乃至60分で実験を行つた結果は第3表に示す如くである。

〔I〕は第1次炭をそのまま粉碎したもの、

〔Ⅱ〕は無処理の第2次炭、
 〔Ⅲ〕は水のみ浸漬したもの、
 〔Ⅳ〕、〔Ⅴ〕、〔Ⅵ〕、〔Ⅶ〕は、硼砂
 硼酸混合溶液に浸漬したものであつて、
 〔Ⅰ〕は、メチレン青の吸着は殆んど認められないが、原糖液はある程度の脱色が認められる。電気抵抗は勿論非常に大である。

〔Ⅱ〕、〔Ⅲ〕、〔Ⅳ〕に於ては、無処理の方が処理したものよりも原糖液

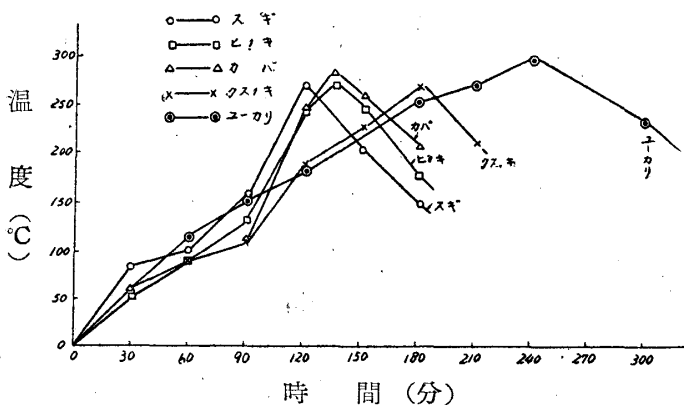
第3図 開放炉賦活 (A)
 第二次炭 賦活温度曲線



第3表 開放炉賦活 (A)

	第一次炭		第二次炭			活性炭		
	試料	収量	試料	収量		メチレン青 15°Brix	原料液 %	電気抵抗 Ω/cm ² cm.
				第一次炭	鋸屑			
ヒノキ I	g. 400	% 33.8	g. —	% —	% —	cc. <1.0	33.0	>1.1×10 ⁵
ヒノキ II	400	36.8	50	30.0	11.1	6.5	75.7	1.0×10 ²
ヒノキ III	400	33.6	50	29.0	10.7	8.0	65.4	1.0×10 ¹
ヒノキ IV	400	33.8	50	46.0	15.5	8.0	47.0	1.0×10 ²
ヒノキ V	400	33.8	50	38.0	12.8	8.2	66.6	1.0×10 ²
ヒノキ VI	400	33.6	50	24.0	8.1	11.0	94.6	1.0×10 ²
ヒノキ VII	400	33.6	50	48.0	16.1	7.5	70.0	1.1×10 ¹

第4図 開放炉賦活 (B)
 第一次炭 炭化温度曲線



の脱色は大であつた。電気抵抗に於てはさしたる差は認められない。

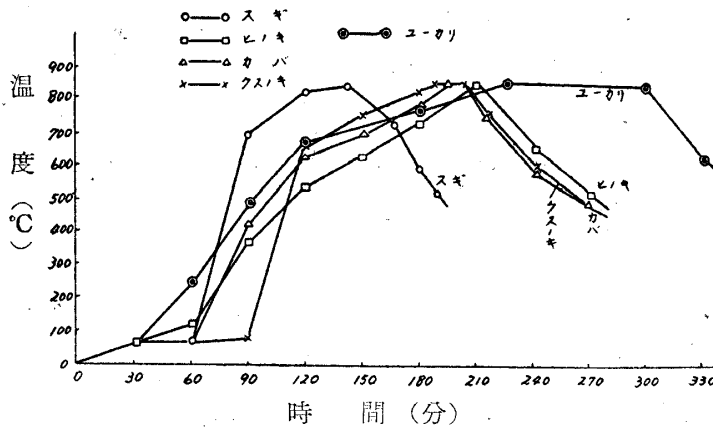
〔Ⅵ〕は850°Cに60分保つたものであるがメチレン青と原糖液脱色も最も良好であつた。

〔Ⅶ〕は10日間浸漬したものであるが、収量は増大したが吸着能はかへつて減少しているのを認めた。

実験〔B〕 ヒノキにより大体の傾向が判つたので、アカマツ (*Pinus densiflora* S. et Z.), スギ

(*Cryptomeria japonica*, D. Don.), ヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* S. et Z.), シラカバ (*Pectula japonica* S. et Z.), クスノキ (*Cinnamomum Camphora*, Sied.), ユーカリ (*Eucalyptus globulus*, Labill.), ミツマタ (*Edgeworthia papyrifera* S. et Z.), リグニン, 等を用い研究を行つた, 第1次炭炭化条件は第4図, 第2次炭賦活条件は第5図に示す如きであり, その結果

第5図 開放炉賦活第 (B)
二次炭賦活温度曲線



は第4表に示す如くである。

即ちこれ等の条件下の賦活では, メチレン青吸着はカバ, ヒノキ, ミツマタが良好であり, 原糖液脱色力ではユーカリ, ミツマタ, クスノキが良好であつた, 電気抵抗に於てはさしたる差を認められない。

第4表 開放炉賦活 (B)

	第一次炭		第二次炭			活性炭		
	試料	収量	試料	収量		メチレン青	原糖液 15°Brix	電気抵抗 Ω/cm^2
				第一次炭	鋸屑			
1. アカマツ	g. 300	% 38.0	g. 50	% 64.0	% 24.3	cc. 5.0	% 45.5	cm 8.8×10^2
2. ヒノキ	300	35.0	50	38.0	13.2	11.0	50.5	2.76×10^2
3. スギ	300	35.0	50	39.0	13.6	8.2	27.9	1.25×10^1
4. カバ	300	30.7	50	38.0	13.2	12.0	69.6	3.52×10^2
5. クスノキ	300	33.0	50	45.0	14.9	7.0	82.0	4.5×10^1
6. ユーカリ	300	37.1	50	40.8	15.3	9.0	87.1	2.3×10^1
7. ミツマタ	—	—	100	40.0	—	11.0	82.9	1.66×10^2
8. リグニン	100	67.0	63	53.1	35.5	<5.0	26.0	5.9×10^1

結 論

数種の樹種の小枝, 鋸屑を用い第1次炭素化温度300°C第2次炭賦活温度850°Cで水蒸気法及開放炉賦活を行い, 得たる活性炭についてメチレン青試験, 原糖液脱色試験電気抵抗の測定を行つた。

水蒸気賦活をなした場合, 収量は原木材に対し15%であり, この賦活条件ではクスノキ, アカマツ, ヒノキが比較的メチレン青脱色良好で, 電気抵抗は $10^3 \sim 10^5 \Omega/\text{cm}^2 \text{cm}$ であつた。

開放炉賦活では硼砂硼酸混合溶液を用いて行つた。今のところ各樹種を比較する段階ではないが何れもメチレン青吸着力，原糖液脱色力を有し，電気抵抗は $1.25 \times 10^1 \sim 8.8 \times 10^2 \Omega / \text{cm}^2 \text{cm}$ であつた。

又無処理及水のみ処理のものは処理したものよりも 850°C ，15分加熱以下の条件では原糖液脱色力は良好であつた。

この研究費の一部は，昭和28年度科学研究助成補助金によつた記して厚く謝意を表す。又この報告は，昭和28年9月18日京都に於て日本農芸化学会関西支部例会で発表した。

Résumé

This paper deals with the preparation of active carbons from branches and sawdust.

a) A method of the activation of carbon by differentiating burning in an atmosphere of steam at 850°C . is explained. The apparatus and technique of preparation are given. Decolourizing test carried on methylene blue and electric resistance were measured.

Quercus, Pinus, Chamaecyparis, were more active than others on methylene blue test.

b) A method for activation of carbon by differentiating burning in a furnace with admission of air is explained. The charcoal was prepared by 300-400 g sawdust and was impregnated in 750 ml. Borax : Boric acid saturated solution for 2 or 3 days, then was separated the solution and placed in an unglazed porcelain vessel and was activated with admission of air at 850°C . Decolourizing test carried on methylene blue, raw sugar solutions (15°Brix), and electric resistance was measured. Non-activated charcoal did not decolourized practically methylene blue but was decolourized raw sugar solution. The yield of active carbon was increased but decolourizing power of raw sugar solution was decreased by Borax : Boric acid process at first step.

Experiment (A) showed that the duration of heating is very important factor for this process.

Experiment (B). Chamaecyparis, Betula and Edgeworthia active carbons more active than others on methylene blue test, but Cinnamomum, Eucalyptus, and Edgeworthia were more active than others in decolouring power of raw sugar solution.

文 献

- (1) Deitz: Bibliography of Solid Adsorbents. 1900 to 1942. (1944)
- (2) Morgan, J. J. and Fink, C. E.; Ind. Eng. Chem. 38, [2], 219 (1946)
- (3) Mc. Bain, J.W. and Sessions, R.H.; J. Phys. Chem., 40, 603-11 (1936)

- (4) Badzynski, S. : Wiadomosci Farm. **61**, 385-88 (1934)
(Chem. Abst. **29**, 301)
- (5) Little, B. W., : Flameproofing Textile Fabrics., 169 (1947)
- (6) Lambris, G., u. Boll, H., : Brenstoff. Chemie **19**, [10], 177-184 (1938)
- (7) Hassle.r., : Active Carbon. (1951)