

ブナ廢材より活性炭の製造実験 (第1報)

岡本 勇・薄衣 俊郎・赤谷 清次郎

I. OKAMOTO, S. USUGINU and S. AKATANI : Experiments on the Preparation of Active Carbon from the Waste of Beech Timber.

(1) 緒 言

東北各山系に於ける、ブナ材の分布は全国的に有名であつて、其開發利用は最も緊急を要する問題の一つである。

著者等は製材時の廢材、鋸屑、及山元に於ける小枝の炭を原料とする、活性炭の炭焼実験を試みた。

従来活性炭原料としては、種々なる樹種に就て大体の試験が成されて居り、素材としてのブナ材は中位である。

小栗拾蔵著、応用コロイド化学上巻 (p. 88) に由ると、樺炭、榆炭、ウラジロガシ炭は最も優れ、サイカチ炭、ブナ炭、朴炭、桑炭は中位以下である。

近時原料分布の關係上、松樹に就ての研究を見る。

炭焼の理論は近時やや鮮明され、實際の製造上の実験報告も多くなつた。之等は本実験の参考となつた。

本研究報告に於ては第1編に於ては鋸屑を原料とし、主として硫酸、硫酸曹達、塩化亜塩、塩化石灰、塩化苦土、硫酸苦土及之等の各比率に於いて、混和したものに由る賦活試験を行つた。

第2編に於てはブナ炭(黒ズミ)を原料とし、専ら水蒸気賦活の実験をなし、両者に於て、今日1級炭(薬局方)と称せられるものの數種が得られ、其の製造の基準条件をもつかみ得たので、ここに報告する次第である。

(2) 研究用原料及標準活性炭

a) 研究用原料

活性炭製造原料としての第1要件は其の細碎の程度である。由つて材料は製材工場の鋸屑より出発した。

幸い鶴岡市内山形木材工業株式会社小林社長の好意により、材料の提供を受けた。

材料は2種類あり之をA, B, とする。

Aは細粉状のものであつて、ベニヤ板製造工程に於いて切断後 80°C の湯に 8~10時間浸漬し、後之を乾燥し、1定寸法に切断する時生ずる鋸屑である。故に予め温水処理をされて居る。

Bは原木を1定寸法に切断する時の鋸屑であつて温水処理は受けて居ない。粉状なるも小豆大の集塊をなして居る。

材料の鮮度は2週間以内のものを用いた。

A, B, 風乾物に対する分析値は次の如きものでつた。

2編以下用いた材料は林学科演習林で焼いたブナ枝の黒炭(クロズミ)である。

b) 標準活性炭

Table 1. Analysis of materials

Material	vol/1kgr (L)	Moisture (%)	Ash (%)	loss on Ignition
Saw dust A	5.66	12.10	0.47	87.43
Saw dust B	6.96	24.60	0.41	74.99

4種を求め、之に就て予め脱色力標準曲線を求め、以下実験結果の目安とした (脱色力測定法は後説参照)。

Table 2~4は標準品の脱色力及粒度分布の分析数字である。粒度分布の末尾に灰分を追加した。灰分の色は骨炭は白色、Cicaは淡褐色、大一は赤褐色、久木田は黒褐であつた。

Table 2. Caramel decolorizing activity of standard Carbon.

Commodities	quant. Added (%)	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	quant (%) for 80% decolorizing. (%)
		Cica	47.3	68.5	83.1	90.5	95.6	
Kugita		37.5	62.0	75.4	86.4	93.0	97.7	0.67
Daiichi		55.7	74.6	82.9	89.3	94.3	96.6	0.53
Commodities	quant. Added (%)	2.0	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	
Merck (Bone char)		53.4	66.85	68.2	71.3	73.2	80.0	5.00
note.		Merck (Bone-char) is somewhat aged after prepared.						

Table 3.
Methylene blue adsorption test for the same.
(Nippon Yakkyoku-Ho.)

Commodities	$\frac{N}{10}$ thiosulphate cc (difference)	Remarks
Cica	1.20~1.27	No. of c.c. for 1st Class must be more than 1.2cc
Kugita	1.21~1.23	
Daiichi	0.95~1.00	
Merck (Bone char)	0.25~0.26	

Table 4. Screen analysis of standard Carbon.

Commodities	Cica	Kugita	Daiichi	Merck (Bone-char)
Mesh No.	% on the Mesh sieves			
60	—	—	—	—
70	0.72	—	—	—
80	0.62	—	—	16.60
90	2.05	—	—	14.50
100	4.62	—	4.34	6.20
120	4.32	1.09	6.52	6.20
250	65.08	54.90	47.82	39.58
250<	22.56	43.90	41.30	16.66
Ash %	11.59	2.48	12.67	80.1

- c) 無処理炭焼区成績
d) 硫酸単独処理炭焼区成績

外国品の入手困難なりし為め、日本製品として Cica 一級、久木田 1 級、大一化学 1 級、Merck 骨炭 (粉末) の

本実験より、1 級品に於ては標準カラメル溶液の 80% 脱色に 0.6% 添加で充分であり、1% 添加にて既に 95~94% の脱色可能である。尙メチレン青吸着能は日本薬局方 6 版の試験法規準たる、チオ硫酸塩 N/10 による滴定差 1.2cc は何れも突破して居る。

唯 Merck 製品のみは効力は悪かつた。製品がやや古い為と思われる。

以下の実験に於いては如上の標準品を目標として選択を行つた訳である。

(3) 実験の部 (第 1 編)

以下の実験を行つた。

- a) 脱色力測定法に就て
b) 炭焼方法に就て

- e) Na₂SO₄ 処理炭焼区成績
 - f) 硫酸, Na₂SO₄処理炭焼区成績
 - g) ZnCl₂ 処理炭焼区成績
 - h) ZnCl₂ 処理に HCl を併用した場合の効果
 - i) CaCl₂ 処理炭焼区成績
 - j) MgCl₂ 処理炭焼区成績
 - k) MgSO₄・硫酸, 併用処理炭焼区成績
 - l) CaCl₂, MgCl₂ 併用処理炭焼区成績
 - m) ZnCl₂, CaCl₂ 併用処理炭焼区成績
 - n) ZnCl₂, MgCl₂ 併用処理炭焼区成績
- 上に挙げた各項の実験結果を掲げると次の通りである。

a) 脱色力測定法に就て

カラメル脱色力試験法

標準カラメルはブドウ糖 (Cica 1 級) に適量の (NH₄)₂CO₃ 及び水を加えて攪拌しつつ加熱して, カラメル化し更に加熱を続けて, NH₃ 及 CO₂ を放出せしめ, 冷却後 1 定濃厚原液として, トルオールを加えて貯蔵する。使用に臨みては, この原液に水を加えて稀釈し (原液 40cc を 1L とする), 尙 dil. HCl を加えて pH を 4.5 に規正して脱色試験用標準色素液とする。

このものは Jod 0.1% 液の色相を 100 として 156 を示した。

この液 20cc をとり, 試験用炭 0.5~5% を添加, 2 分間充分に振盪して良く分布せしめ, 100°C の水浴上で 6 分間加温, 温時濾過を行い, 濾液を標準色素液と比色する。比色はエルマ比色器を用いた。

作用時間は従来 20 分を行いたるも実験の結果 1 級炭検索に於ては 6 分で充分なる事を知つた。1 例を挙げれば次の通りである。Table 5. に於て (AS-2・Na-2・550) [BS-2・Na-3・550] はそれぞれ本研中の製品番号である (後説)。

脱色力の表示法

脱色力-K. 等色点に於ける

標準色素液のコラム

の高さ-S.

脱色反応液のコラム

の高さ-L. (普通 45

目盛とする)。

$$K = \left(1 - \frac{S}{L}\right) \times 100$$

で表わし得る。

メチレンブリンエー吸着試験 (日本薬局方 6 版)

メチレンブリンウ (Cica 特級) 250mg を水にとかして, 250cc とする。之の液 50cc を共栓三角ビン 2 本に入れ, 一方には試験炭 250mg を入れて 5 分間振盪する。之を濾過して

Table 5.

Relation between working period (minutes) on water-bath. (100°C) & decolorizing power.

Sample & working period.	Carbon added %		Remarks
	3 %	4 %	
[AS-2・Na-2・550]	decolorizing %	decolorizing %	
5min	59.9	72.8	
10	60.8	73.1	
15	61.8	74.1	
20	62.5	74.1	
[BS-2・Na-3・550]			
5min	64.0	75.1	
10	64.3	75.2	
15	64.3	75.6	
20	64.3	75.6	

初流 20cc を捨て、次の 25cc をとつて 250cc 定容フラスコにとり、各フラスコに醋酸ソーダ (1:10) 液 50cc を加え良く振る。N/10 沃度液 35cc を加えて更に振る。50分放置後両フラスコに水を加えて 250cc に満す。10分放置後瀘過初流 30cc を捨て、次の 100cc をとつて残尚沃度を N/10 チオ硫酸ソーダ液を以つて滴定する。コントロールとの滴定差は 1.2cc 以上でないといふ 1 級品の規格に及第しない。尙本試験はカラメル脱色力優秀なる製品に就てのみ行う事とした。

b) 炭焼方法に就て

1回500~700g の材料を処理した。

素焼としては、フライパンを改造し、鉄板の蓋付としたものを用いた。時々攪拌しつつ空気にふれしめ、300°C 以内の微赤熱程度にて完全炭化する。1回の炭化に43~46分を要する。

之の際の収量は処理方法により差がある。

冷却後デシケーター中に容れ、5時間後本焼をなすものとする。

本炭焼は素焼大形ルツボ (260cc 容) 中に素焼炭 100~80g をとり蓋をなして電気マツフル中にて、それぞれの恒温度 (450~650°C) に於て、それぞれの時間 (1~6時間) 焼成した。

β 炭化の予防、収量の点より考慮して、本規準条件を定めたのである。

炭焼後ルツボはデシケーター中にて充分冷却し、乳鉢中で粉碎し、1定粒度分布に達せしめたものを供試料として脱色試験をなした。

c) 無処理炭焼区成績

A. B. 材料の素焼品それぞれ 100g を 450°C, 550°C に於いて、1時間本炭焼をなし、之のものに就て脱色力を測定した。Table 6. 中 A・450 とは材料 A を用いて本炭焼温度 450°C である。

Table 6. Caramel decolorizing activity (%)

Products	quant. Added % to standard caramel solution.						Yield. % Product/A·B
	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	
A・450	10.7	15.2	23.0	27.5	31.5	36.7	23.1
A・550	11.2	15.2	20.0	25.5	28.6	31.0	23.4
B・450	20.0	25.4	31.0	34.2	39.0	43.5	31.8
B・550	19.3	21.8	27.5	32.9	36.7	42.2	29.1

Table 7. は其の粒度、並収量を示したものである。

批判 無処理炭焼区製品では脱色力弱く Merck 骨炭の 26% 程度である。

原料としては B の方が僅に良かった。

温度は 450°C の方が僅に良い成績である。

d) 硫酸処理炭焼区成績

A. B. 風乾材料に 10% H_2SO_4 を添加して各々純硫酸として 2.5, 5.0, 7.5% になる如くした。水分不足なものには適当に加水し、良く攪拌して 1 昼夜放置、次で硫酸紙上に抜げて風乾し、後素焼する。其の 1 定量をとり本焼して、冷却し、粉碎して後、温水洗滌、硫酸の反応のなくなる迄洗う。

Table 7. Screen analysis

Products	Mesh No.	% on the Mesh sieves					
		70	80	90	100	120	120<
A・450		2.9	3.5	3.5	6.2	7.4	76.4
A・550		4.8	3.6	14.5	6.7	9.1	61.2
B・450		3.8	4.5	8.3	9.8	4.5	69.1
B・550		6.3	4.3	5.7	18.1	2.3	63.1

乾燥後粉碎して、1定の粒度となし脱色力を試験した。Table 8. は脱色力並に収量を示し、Table 9. は粒度分布を示す。表中 [AS-2・450] 等の表示は材料 A を使い、S-2 は硫酸 5% 添加を示す。従つて S-1, S-3 はそれぞれ硫酸 2.5%, 7.5% 添加の意なり。最後の 450 は炭焼温度 450°C 1時間なる事を示す。

批判 従来硫酸添加炭焼は固体表面の硫酸濃度が増加し、一様な炭化が進行し易いとされて居る。従つて其自体は賦活剤ではないとされた。本実験に於ては全般の数字が C 試験に比し僅に良いが、其の原因は前者の効果ならむ。

材料としては A の方が B より勝つて居る。

炭焼温度は 450°C の方が良い。

硫酸の添加適度は 5% で充分と謂い得る。

数字の凹凸は炭の粒度分布が必ずしも一致せず、又秤取の際不均一となる恐れあり、之等は今後の分析資料に就ての参考となつた。

e) Na₂SO₄ 処理炭焼区成績

Na₂SO₄ は平沢試薬 (1 級) を使い、10% 溶液を準備し、A 原料に対し、それぞれ Na₂SO₄ として 5, 10, 15, 20, 25, 30, 50, 80, 130% 添加区を作り、充分混和 (水分少きものは適量の水を添加) 1 昼夜放置後硫酸紙上で風乾する。20% 以上添加区では材料表面に Na₂SO₄ の結晶析出するを見た。

素焼、本炭焼後粉碎して温水にて洗滌脱塩し、乾燥後更に粉碎、1 定粒度として脱色試験に供した。本炭焼温度は 550°C 1 時間とした。

Table 10. は脱色力並に収量、Table 11. は粒度分布を示す。尙表中 [A・Na-4・550] 等の表示は材料 A を使い Na-4 は Na₂SO₄ 添加% 20% の意 (従つて Na-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 はそれぞれ 5, 10, 15, 25, 30, 50, 80, 130% 添加に相当する)。又 550 は本炭焼温度 550°C-1 時間なる製品を表わす。

批判 従来の研究例に見るも 20~25% 添加処理が良いとされて居るが、本実験に於ても 20% 添加処理区に於て成績は良い。それ以上大差なきのみならず、逆に 50% 以上ではやや

Table 8. Caramel decolorizing activity (%)

Products	quant. Added % to standard caramel solution						Yield % Product/A・B
	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	
AS-1・450	18.7	27.0	31.0	37.5	45.1	49.3	21.0
AS-2・450	15.3	26.3	28.0	36.8	45.5	52.0	18.4
AS-3・450	25.2	30.6	34.0	40.6	47.4	51.4	24.6
AS-1・550	22.5	30.0	35.0	38.3	43.5	49.0	19.9
AS-2・550	14.5	23.7	29.0	34.5	37.5	49.9	26.9
AS-3・550	16.1	19.9	28.4	33.4	38.7	42.9	23.5
BS-1・450	16.7	21.9	26.0	31.0	35.0	36.9	29.3
BS-2・450	20.6	23.0	30.5	34.6	37.3	45.4	26.1
BS-3・450	15.2	20.2	26.6	36.5	42.3	46.0	26.6
BS-1・550	15.3	20.0	27.5	34.6	35.5	37.0	20.9
BS-2・550	13.9	20.1	28.8	33.1	39.0	40.9	19.7
BS-3・550	14.2	15.6	21.9	27.8	33.7	39.0	28.1

Table 9. Screen analysis

Products	Mesh No.	% on the Mesh sieves					
		70	80	90	100	120	120<
AS-1・450		5.2	2.3	4.7	7.0	5.9	74.8
AS-2・450		1.6	5.0	3.0	9.1	3.4	77.7
AS-3・450		3.4	3.6	4.1	12.8	3.1	73.6
AS-1・550		4.0	3.3	2.1	9.3	3.6	77.6
AS-2・550		6.9	4.1	3.9	15.8	2.4	66.8
AS-3・550		3.6	3.9	3.6	12.6	4.5	71.6
BS-1・450		5.8	6.0	3.3	7.5	3.8	73.6
BS-2・450		3.8	2.7	4.5	14.5	3.3	71.1
BS-3・450		2.1	4.9	3.5	7.8	2.3	79.4
BS-1・550		5.6	5.9	5.6	19.2	2.3	61.2
BS-2・550		10.2	7.6	4.0	16.1	1.1	60.9
BS-3・550		4.0	4.9	6.5	10.1	5.4	69.1

Table 10. Caramel decolorizing activity (%)

Products	quant. Added % to standard caramel solution						Yield. % Product/A
	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	
A•Na-1•550	21.1	26.5	37.7	53.1	59.8	71.9	20.9
A•Na-2•550	23.0	33.4	51.4	65.6	77.3	85.9	17.1
A•Na-3•550	22.3	28.8	47.3	59.8	70.4	81.5	18.9
A•Na-4•550	20.8	35.0	58.2	74.4	85.2	91.2	11.3
A•Na-5•550	17.5	26.3	49.7	63.0	76.2	84.4	21.0
A•Na-6•550	20.3	29.1	38.2	56.0	70.1	78.4	21.2
A•Na-7•550	16.6	32.3	52.8	70.0	80.7	88.8	19.5
A•Na-8•550	16.0	23.7	39.4	54.2	68.5	79.3	17.0
A•Na-9•550	14.9	20.6	31.9	45.6	59.5	67.1	24.8

Table 11. Screen analysis

Products	Mesh No.	%on the Mesh sieves					
		70	80	90	100	120	120<
A•Na-1•550		0.6	0.6	3.3	7.2	4.4	83.7
A•Na-2•550		1.8	1.3	2.4	5.6	6.6	82.2
A•Na-3•550		0.5	2.5	4.8	11.4	6.9	73.1
A•Na-4•550		0.8	1.3	2.1	5.1	3.6	89.0
A•Na-5•550		1.6	1.9	1.1	8.2	4.7	82.2
A•Na-6•550		2.0	2.7	2.7	6.8	4.7	81.0
A•Na-7•550		5.4	5.4	8.1	9.2	6.5	65.4
A•Na-8•550		5.1	5.1	8.7	9.2	5.1	66.7
A•Na-9•550		6.1	4.9	9.2	7.4	6.1	66.3

25%を添加処理炭化せるものにして、其他の処理は e) 実験に準じた、

本炭焼温度は 450°C, 550°C各1時間である。

Table 12. は脱色力試験、並収量成績を示し、Table 13. は粒度分布を示す。表中 [AS-2 Na-2•450] 等の意味は従来の説明で明かなるもここに Na-1, 2, 3, 4, はそれぞれ10, 15,

Table 12. Caramel decolorizing activity (%)

Products	quant. Added % to standard caramel solution						Yield. % Product/A•B
	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	
AS-2•Na-1•450	19.5	27.0	38.3	49.2	70.1	72.6	23.3
AS-2•Na-2•450	16.6	25.7	45.7	54.5	59.0	67.1	37.4
AS 2•Na-3•450	18.9	26.6	41.7	51.5	58.8	71.3	21.7
AS-2•Na-4•450	16.6	27.2	38.6	47.5	58.1	64.4	21.6
AS-2•Na-1•550	25.6	28.6	44.7	61.4	67.2	78.4	22.8
AS-2•Na-2•550	20.3	32.9	47.7	62.4	71.8	77.6	34.6
AS-2•Na-3•550	21.2	30.0	43.0	55.3	66.8	75.3	20.0
AS-2•Na-4•550	19.4	27.0	41.2	52.0	62.9	69.0	20.3
BS-2•Na-1•450	23.1	30.5	46.7	59.0	68.4	76.3	29.1
BS-2•Na-2•450	22.3	29.2	47.4	62.6	72.3	79.3	46.0
BS-2•Na-3•450	23.2	33.6	45.3	58.2	69.5	74.8	31.4
BS-2•Na 4•450	17.5	27.4	40.2	53.6	64.7	70.2	22.5
BS-2•Na-1•550	25.1	33.4	52.6	65.1	74.1	85.6	28.1
BS-2•Na-2•550	18.9	26.5	47.0	62.2	72.2	84.7	40.7
BS-2•Na-3•550	23.7	33.9	53.5	65.8	75.4	85.3	25.2
BS-2•Na-4•550	23.3	33.5	52.2	67.0	76.9	84.2	20.7

f) 両実験の結果より焼成最適度は、Na₂SO₄ 25±% 添加、550°C 1時間で得られるが、其の製品は1級炭に比し遙に及ばず、標準色素液80%脱色に必要な炭の添加用量は1級炭

成績の低下が見られる。

一般に芒硝処理は必ずしも効果良しとは考えられない。

荒木鶴雄著「活性炭素」に由るも賦活剤としての硫酸根も Na(カチオンとして)も効果は少いとされて居る。然るに生産費の低き事と、2, 3 成功例の報告あり、由て試験したる次第にして、念の爲め更に次の f) 実験も試みた。

f) Na₂SO₄, H₂SO₄ 併用処理炭焼区成績

A. B. 両材料を用い、予め硫酸は何れも 5% 添加をなし、之のものに Na₂SO₄ を 10, 15, 20,

20, 25%Na₂SO₄ 添加処理炭焼製品なる事を附記する。

批判 本試験の結果より併用処理は必ずしも e) 試験の成績より良くない。

又原料としては Bの方が僅に良
い。本炭焼温度は 550°Cの方が勝つて居る。 e),

の 7.5 倍に当り, Merck 製骨炭に比し僅に良い程度である。

次に粒度を 250 Mesh 通過部と限定したものと, 標準粒度分布を示したものの脱色力に如何なる差異がありやを見た。即ち本実験成品中 [AS-2・Na-2・550] 及 [BS-2・Na-3・550] 両製品と之のものの 250 Mesh 通過部のみを用いて脱色力を見ると次表の如き成績を得た Table 14.)

即ち 250 Mesh 通過部は原供試料に比し 10~13 % の脱色力増加が見られる。之の点は従来の各 Tables に就て参考とす可きである。

g) ZnCl₂ 処理炭焼区成績
ZnCl₂ は和光 1 級品を用いた。

鋸屑に対して添加液量は 3 倍とし, 之の容量中にそれぞれ鋸屑に対して, ZnCl₂ として, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260, 280% に相当する量が溶解されて居る如く調製した。

A 原料をそれぞれの液と混和, 1 昼夜放置, 素焼処理後, 其 1 部 100 g をとりて素焼製ルツボに入れて本炭焼とした。本炭焼温度は 450°C, 550°C 各 1 時間である。本炭焼製品は冷却後碎粉し (コークス状を成して居る) 最初 1% HCl にて, 次いで温水を用いて洗滌脱塩した。洗滌の難易は容易である (Na₂SO₄ 処理は中位であつた。又 CaCl₂, MgCl₂ 処理は最も困難である)。

乾燥後, 粉碎して, 250 Mesh 通過部分に就てカラメル脱色試験を成し, 其の内優秀なもの数点に就てメチレン青吸着試験を成した。

Table 15. は脱色能力並収量を示して居る。

表中 [A・Zn-2・450.] 等の表示は既往に準ずるものにして, Zn-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, はそれぞれ ZnCl₂ 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260, 280 % 添加処理炭焼せる意味なり。

尙 Zn-8 以下は従来の経験上 450°C 本炭焼のみとした。製品の灰分は別に分析し何れも大

Table 13. Screen analysis

Products	Mesh No.	% on the Mesh sieves					
		70	80	90	100	120	120<
AS-2・Na-1・450	2.3	5.9	3.7	5.2	5.6	77.2	
AS-2・Na-2・450	1.8	4.4	6.0	8.0	4.7	75.0	
AS-2・Na-3・450	2.3	1.5	2.1	9.6	5.9	78.5	
AS-2・Na-4・450	2.1	1.8	4.4	5.5	5.0	80.2	
AS-2・Na-1・550	3.5	3.7	2.3	7.0	4.7	78.2	
AS-2・Na-2・550	2.5	4.4	4.4	8.1	4.9	75.5	
AS-2・Na-3・550	1.5	1.9	4.8	7.5	6.0	78.3	
AS-2・Na-4・550	2.7	2.5	4.9	10.8	6.1	73.0	
BS-2・Na-1・450	3.6	3.3	3.9	6.7	3.6	78.9	
BS-2・Na-2・450	3.3	6.1	4.2	8.8	3.3	74.0	
BS-2・Na-3・450	3.0	3.8	4.3	10.0	4.3	74.6	
BS-2・Na-4・450	3.0	4.1	4.1	5.9	3.0	79.9	
BS-2・Na-1・550	3.5	3.3	3.5	6.2	4.0	79.4	
BS-2・Na-2・550	3.2	5.1	3.6	7.6	3.7	76.8	
BS-2・Na-3・550	1.9	3.9	4.2	10.3	3.6	76.0	
BS-2・Na-4・550	2.1	3.0	4.0	17.9	4.6	68.4	

Table 14.

Decolorizing activity change caused by fine-ness of Carbon.

Products	quant. Added % to standard caramel sol.					
	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
[AS-2・Na-2・550]	20.3	32.9	47.7	62.4	71.8	77.6
Parts passed through 250 Mesh sieve	—	—	—	65.8	79.0	89.1
[BS-2・Na-3・550]	23.7	33.9	53.5	65.8	75.4	85.3
Parts passed through 250 Mesh sieve	—	—	56.6	72.7	84.3	90.6

Table 15. Caramel decolorizing activity.

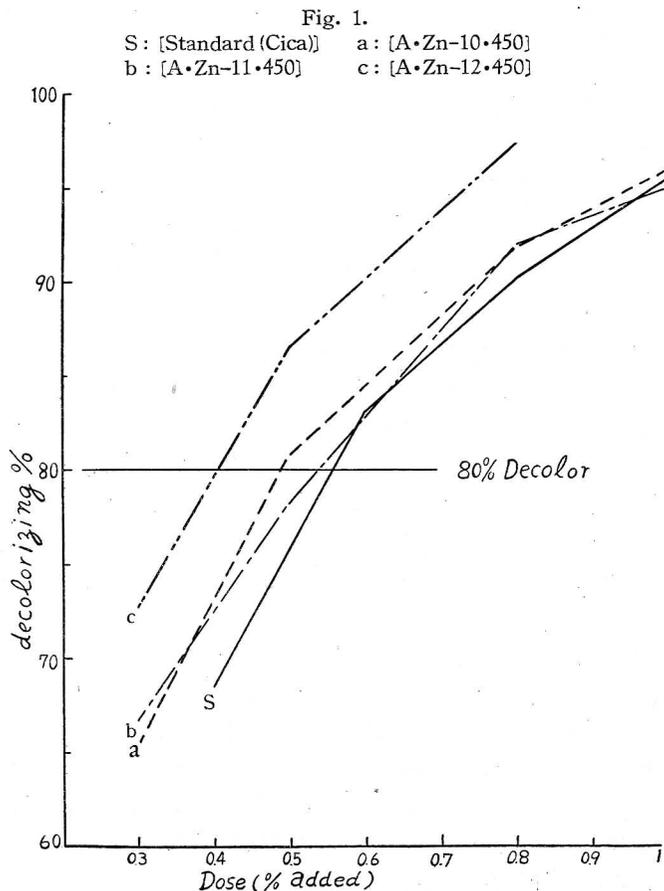
Products	quant. Added % standard caramel solution								Yield. % Product/A
	0.3	0.5	0.8	1.0	1.5	2.0	4.0	5.0	
A·Zn- 1.450	—	17.4	—	—	—	33.3	41.2	44.7	43.4
A·Zn- 1.550	—	16.7	—	—	—	38.4	43.1	48.0	33.7
A·Zn- 2.450	—	19.6	—	—	—	31.3	40.8	46.5	51.0
A·Zn- 2.550	—	21.3	—	—	—	37.9	47.3	52.4	33.5
A·Zn- 3.450	—	17.5	—	—	—	31.5	52.4	55.6	46.4
A·Zn- 3.550	—	26.0	—	—	—	38.8	53.8	64.8	38.7
A·Zn- 4.450	—	28.6	—	—	—	57.2	76.2	86.1	37.9
A·Zn- 4.550	—	26.8	—	—	—	46.2	64.7	73.2	43.1
A·Zn- 5.450	—	42.9	—	47.4	59.7	76.2	96.7	—	41.1
A·Zn- 5.550	—	33.8	—	—	—	60.7	82.4	90.2	39.6
A·Zn- 6.450	—	61.5	—	83.8	89.0	95.5	—	—	38.7
A·Zn- 6.550	—	58.3	—	73.9	79.6	85.7	—	—	39.0
A·Zn- 7.450	—	73.0	—	93.7	—	—	—	—	36.8
A·Zn- 7.550	—	65.9	—	84.9	95.5	—	—	—	38.1
A·Zn- 8.450	57.2	68.8	84.5	89.2	—	—	—	—	39.3
A·Zn- 9.450	58.9	67.9	80.9	91.2	—	—	—	—	41.6
A·Zn-10.450	65.5	80.9	91.9	96.1	—	—	—	—	41.9
A·Zn-11.450	66.8	78.3	92.0	95.1	—	—	—	—	52.6
A·Zn-12.450	72.9	86.6	97.6	—	—	—	—	—	44.6
A·Zn-13.450	71.1	86.9	97.0	—	—	—	—	—	36.3
A·Zn-14.450	71.2	85.3	96.4	—	—	—	—	—	37.7

差なく 6.5~7%であつて
洗滌脱塩は容易である。

批判 之等実験の結果
ZnCl₂ 添加60%迄のもの
では本炭焼温度 550°C の
方が 450°C に比し常に良
い成績を示したが, 80%
添加以降の区では常に
450°C 本炭焼区の方が勝
つて居る事が明である。

次に ZnCl₂ 120%添加
以降の区に於て急に活性
化顯著なる事実である。
[A·Zn-9.450]以後の製品
は何れも 1 級品乃至其れ
以上の活性化を示して居
る。収量は何れも 38~41
%であつて, 綜合して実
用化の域に達して居るも
のと判定し得る。

Fig. 1. は [A·Zn-10.450]
以後の 3 点と標準 1
級炭と比較した脱色効力
線である。



h) ZnCl₂ 処理に HCl を併用した場合の効果

A 材料を ZnCl₂ 添加量を80%に1定したものに、材料 100g 当り、HCl (36%) それぞれ7.5, 12.5, 25, 37.5, 50cc を添加して素焼, 450°C 1時間本炭焼せし製品に就て ZnCl₂ 単独処理に対する HCl 併用の効果を見た。原料と賦活剤の混和処理は原料 100g に対して 300cc の水を用い、其の 100cc 中に所要塩酸量を溶解し、又残部 200cc 中には所要 ZnCl₂ を溶解せしめ両者を混合せしもの内に A 鋸屑を混和攪拌したものである。製品は 250 Mesh 通過部に就て脱色力を測り、Table 16. に示した。

表中 [A・Zn-4・HCl-1・450] 等の表示中、HCl-1, 2, 3, …等はそれぞれ HCl 添加量の 7.5, 12.5, 25cc, … に相当する。

批判 本実験は北川, 成田両氏 {科学と工業, 26, No. 8 (1952)} の松材に対する成績を検討する為め行つたもので

あるが、効果は期待されず ZnCl₂ 単独処理区に比して効力は僅に落ちて居る (本 Table の数字は table 15. [A・Zn-4・450] と比較のこと)。

Table 16. Caramel decolorizing activity (%)

Products	quant. Added % to standard caramel solution			Yield. % Product/A
	1.0	2.0	3.0	
A・Zn-4・HCl-1・450	17.4	35.8	50.2	45.4
A・Zn-4・HCl-2・450	19.9	44.4	59.5	43.3
A・Zn-4・HCl-3・450	21.1	44.0	58.1	47.4
A・Zn-4・HCl-4・450	28.9	48.9	58.4	45.5
A・Zn-4・HCl-5・450	34.3	55.3	74.5	45.3

i) CaCl₂ 処理炭焼区成績

A 材料に対して CaCl₂ の賦活効果を見た。添加量は原料に対し、CaCl₂ (純正1級) としてそれぞれ、140, 160, 180, 200, 220, 240%とした。混和要領は ZnCl₂ 試験に準じた。

本炭焼温度は 450°C 1時間とした。脱色力は 250 Mesh 通過部に就て行つた。Table 17.

は其の結果を示す。表中 [A・Ca-1・450] 等の表示中 Ca-1, 2, 3 … はそれぞれ CaCl₂ 添加%140, 160, 180 …に対応する。

Table 17. Caramel decolorizing activity (%)

Products	quant. Added % to standard caramel solution					Yield. % Product/A
	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	
A・Ca-1・450	42.8	64.0	79.3	86.8	92.6	39.7
A・Ca-2・450	41.4	66.1	79.4	86.6	—	39.5
A・Ca-3・450	51.6	72.1	81.2	—	—	40.0
A・Ca-4・450	37.6	63.4	75.7	84.7	—	40.2
A・Ca-5・450	37.4	62.2	75.1	84.3	—	38.1
A・Ca-6・450	41.0	65.6	77.3	86.3	—	34.0

製品の灰分は 12.0%前後にしてやや洗滌脱塩困難を示す。脱色力の批判にも当然之の点を考慮に入る事を要する。

批判 賦活効果は、180%添加処理附近で既に飽和に達し、以後はやや成績下る。本実験は塩化物の Kation を Ca におきたる場合の成績と見る可く、Zn に比して成績は落ちるが芒硝等に比し成績は良い。標準カラメル液脱色80%に対して炭の用量は 1.5~1.7%を要し一級炭の 1/2 弱の能力ありと判断して間違いない。

j) MgCl₂ 処理炭焼区成績

塩化物の Kation を Mg とした場合の効果を見た。即ち A 材料に MgCl₂ (純正1級) をそれぞれ 140, 160, 180, 200, 220, 240% 添加し其の混和処理は i), h) 実験に準じた。

本炭焼温度は 450°C 1時間とした。脱色力は 250 Mesh 通過部に就て行つた。Table 18.

は其の結果を示す。表中 [A・MgCl-1・450] 等の表示中 MgCl-1, 2, 3…はそれぞれ MgCl₂ 添加% 140, 160, 180, …に対応する, 製品の灰分は意外に多く 32~34% にして洗滌が困難であると共に, 其の脱色力を比較する場合, 従来の製品の同 1% 添加区域成績に対して添

Table 18. Caramel decolorizing activity (%)

Products	quant. Added % to standard caramel solution					Yield. % Product/A
	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	
A・MgCl-1・450	20.0	40.0	52.6	63.3	71.2	71.0
A・MgCl-2・450	25.4	46.9	58.5	64.3	71.1	52.4
A・MgCl-3・450	27.8	49.8	58.9	65.1	73.2	72.4
A・MgCl-4・450	—	49.3	—	68.2	80.5	63.6
A・MgCl-5・450	—	59.0	—	75.2	84.4	72.1
A・MgCl-6・450	—	58.7	—	74.6	80.9	76.1

加は約 20~28% 上位のものと比較す可きである。収量は従つて良い。

は従つて良い。

之の洗滌法に就ては別に研究中であり, 後報の予定である。

批判 賦活効果は CaCl₂ に比して更に悪かつた。即ち 200~220% 添加処理附近

既に効果は飽和に達し, 以後大差はない。標準カラメル液脱色 80% に対して炭の用量は 3% を要し, 一級炭の 1/4 前後の能力ありと判断して間違いない。

然し之の力価判定に対しては当然製品の灰分を考慮す可きは既述の通りである。

k) MgSO₄ 処理炭焼区成績

本実験は Kation を Mg としておいて, Anion を SO₄²⁻ とした場合であり j) と比較し得可く, 又 Anion を SO₄²⁻ として Kation を Na (芒硝) より Mg とした場合の比較をなし得可きものである。

A 材料に MgSO₄ (大塚局方) をそれぞれ 20, 25, 30, 40, 50% 添加区を設け, 素焼成績向上の意味を以つて, H₂SO₄ を各区共材料に対して 5% 添加した。混和, 素焼の方法は h) i) j) に準じた。本炭焼温度は芒硝の経験より 550°C 1 時間とした。温水洗脱塩は最も容易であつた。尚 250 Mesh 通過部に就て脱色試験をなし, Table 19. は其の成績を示した。製品の灰分は 6.6% 前後である。

Table 19. Caramel decolorizing activity (%)

Products	quant. Added % to standard caramel solution			Yield. % Product/A
	1.0	2.0	3.0	
AS-2・MgS-1・550	6.9	61.7	75.7	38.0
AS-2・MgS-2・550	19.2	60.1	79.5	39.1
AS-2・MgS-3・550	30.3	74.8	88.6	36.1
AS-2・MgS-4・550	37.2	78.9	88.5	36.8
AS-2・MgS-5・550	33.2	79.1	90.9	36.9

した。製品の灰分は 6.6% 前後である。

表中 [AS-2・MgS-1・550] 等の表示中 S-2 は硫酸 5% 添加の意, 又 MgS-1, 2, 3 …はそれぞれ MgSO₄ の 20, 25, 30% 添加に対応する。

批判 賦活効果は一般的

に良く 40~50% に於て殆ど限度に近しと見られ, 薬剤の添加絶対量は他の場合に比し, 極めて少く, 経済的の見地からも今後研究の余地多いものと見る。

尚標準カラメル溶液 80% 脱色には約 2% の添加が必要であつて, 本実験成品では一級炭の 1/3 位の能力あるものと判定した。然し種々なる観点より見て, 更に 2 報に於いて詳細本法の拡大研究を進める方針である。

更に Mg に於ては Anion として Cl⁻ よりも SO₄²⁻ の方が勝つて居る事と又 1 方 Kation として Na に比し Mg が甚だしく良き成績から見て, 1 つの目安を得た。此事は従来の諸報告の再確認を行つた事にもなる訳である。

1) CaCl₂, MgCl₂ 併用処理炭焼区成績

以下の3実験は何れも2種の塩類を組合せて賦活処理を施した炭に就ての実験である。即ちA材料に対して塩類添加量を150%とし、其の内容を次の如く配合した。

[A·Ca-Mg (1:2)·450]区—CaCl₂ 50 : MgCl₂ 100

[A·Ca-Mg (1:1)·450]区—CaCl₂ 75 : MgCl₂ 75

[A·Ca-Mg (2:1)·450]区—CaCl₂ 100 : MgCl₂ 50

本炭焼温度は450°C 1時間である。炭焼後1% HCl, 温水等を用いて洗滌脱塩した。碎粉後250 Mesh 通過部に就て脱色試験をなす。其の成績はTable 20. に示す。

Table 20. Caramel decolorizing activity (%)

Products	quant. Added % to standard caramel solution			Yield. % Product/A	Ash %
	1.0	2.0	3.0		
A·Ca-Mg(1:2)·450	33.3	59.3	69.6	66.8	28.85
A·Ca-Mg(1:1)·450	43.9	67.1	75.8	66.9	26.29
A·Ca-Mg(2:1)·450	66.9	81.2	85.7	55.1	23.00

本成績の批判に就ては特に灰分の点を考慮す可きである。即ちMgCl₂の量が100, 75, 50%と低下するにつれ製品の灰分は28.85, 26.29, 23.00%と低下し、洗滌脱塩の困難なる事と同時に収量亦大体之の順位に低下して居る。

批判 [A·Ca-Mg (2:1)·450]区に於いて成績が良く、其の向上経過から見るとMgCl₂の多い程悪い事となる。其の効果は本区製品で1級炭の1/3。能力と見て良い。即ち標準カラメル液80%脱色に対して添加量は2%弱で充分である。又之の結果は過去 i), j) 両実験からも推測出来る。然るに塩類の添加量から見る時は両塩類の単独処理に比し能率は必ずしも悪くはない。

m) ZnCl₂, CaCl₂ 併用処理炭焼区成績
本実験に於てはZnCl₂ 効果に対して併用炭焼によつてCaCl₂ その代換性ありや否や又特別な効果を期待出来るやを検討した。A材料に対して塩類添加量は150%とした(之の量はZnCl₂のみなれば既述 g) の結果既に1級炭を得て居る)。之の塩類の内容は次の如く配合した。

[A·Zn-Ca (1:2)·450]区—ZnCl₂ 50 : CaCl₂ 100

[A·Zn-Ca (1:1)·450]区—ZnCl₂ 75 : CaCl₂ 75

[A·Zn-Ca (2:1)·450]区—ZnCl₂ 100 : CaCl₂ 50

本炭焼温度は450°C 1時間とした。其の後の処理は1)に同じである。脱色力の成績はTable 21. に示した。灰分はCaCl₂の添加100, 75, 50%と低下するにつれ10.0%, 10.1%, 7.5%であつて、洗滌亦其の順位に困難であり、其の脱色力批判上留意を要する。

Table 21. Caramel decolorizing activity (%)

Products	quant. Added % to standard caramel solution				Yield. % Product/A	Ash %
	0.5	1.0	1.5	2.0		
A·Zn-Ca(1:2)·450	28.9	51.6	67.6	83.8	36.9	10.00
A·Zn-Ca(1:1)·450	37.9	58.8	77.8	87.0	40.7	10.10
A·Zn-Ca(2:1)·450	46.6	67.8	82.4	92.6	37.5	7.50

批判 全般的にZnCl₂ 添加の場合は成績は向上する。尙三区製品に就て見られる如く其の成績の向上は明にZnCl₂の増加と共に増加する。最も成績の良いものを[A·Zn-Ca (2:1)

450)区とし、其の製品の能力は1級炭の $\frac{1}{2}$ 強である。即ち標準カラメル液に1.5%添加する事により脱色力は82.4%であつた。之の値はZnCl₂単独処理140%添加区おとるものである。

n) ZnCl₂, MgCl₂ 併用処理炭焼区成績

m) の実験に同じく、CaCl₂ の代りに MgCl₂ を用いて見た。大体の処理は m) 実験の通りである。区名と塩類の混和割合は次の如し。

[A・Zn-Mg (1:2)・450] 区—ZnCl₂ 50 : MgCl₂ 100

[A・Zn-Mg (1:1)・450] 区—ZnCl₂ 75 : MgCl₂ 75

[A・Zn-Mg (2:1)・450] 区—ZnCl₂ 100 : MgCl₂ 50

各区製品の脱色力は Table 22. に示す。

Table 22. Caramel decolorizing activity (%)

Products	quant. Added % to standard caramel solution				Yield. % Product/A	Ash %
	0.5	1.0	1.5	2.0		
A・Zn-Mg(1:2)・450	36.5	66.5	—	91.2	69.8	38.00
A・Zn-Mg(1:1)・450	36.6	72.0	—	90.0	61.6	32.20
A・Zn-Mg(2:1)・450	40.4	82.8	85.9	—	43.2	32.10

各区の灰分は MgCl₂ 添加 100, 75, 50%と低下するにつれそれぞれ 38.0, 32.2, 32.1% である。MgCl₂ 処理区の脱塩洗滌が非常に困難なる事は従来の事実よりも分明し、又本実験の脱色力批判に結局は当然之の点を考慮に入る可きである。

批判 能力は MgCl₂ の増加と共に落ちる。又 ZnCl₂ 150% のものに比して劣る。然るに同1混合比に於いて CaCl₂ の代換性よりも勝つて居る事は興味がある。本実験製品中で最も能力良きものとして [A・Zn-Mg (2:1)・450] 区を挙げ得可く、其の能力は1級炭の $\frac{2}{3}$ である。即ち標準色素液脱色80%の為に加う可き量は0.9%を要する。灰分量より推定すれば充分1級炭の能力はある。

本法も亦添加絶対量 (150%) を少しく増加する時は1級炭獲得の可能性ある方式と認め、次報に於いて、其の条件を報告する予定である。

(4) 実験の部 (第2編)

2編に於いては水蒸気活性化に就て実験した所を1括報告する。

原料としては、1編に於ける製品中能力悪しきものに適用した場合、及市販品の2級品に適用した場合、ブナ廢材を黒炭(クロズミ)とし、之より出発して活性炭とした場合の3種に就て一応予備的の実験を了つたので報告する次第である。

各区の脱色力の試験方法及供試品の粒度 (何れも 250 Mesh 通過部) 等は1編の後半と同じである、

a) 純正化学活性炭 (2級) に就て水蒸気賦活条件の吟味

b) 低給製品の水蒸気賦活試験

c) ブナ炭 (黒ズミ) を原料として水蒸気賦活試験

a) 純正化学製品 (2級) の水蒸気賦活試験

水蒸気賦活により1級化し得る事を予め試験したので、其の温度、時間、等の条件を定め、以後試験の目安を得むとしたものである。

水蒸気賦活の設備は次の如くする (Fig. 2).

図中, S は蒸気発生器とし, S.A は其の Accumulator である. T₁, T₂, T₃ は石英管であつて管径は T₂ 22mm, T₁, T₃ は 10mm 何れも アスベストパッキングで連絡せしめる. Mf は円筒マツフルにして抵抗により温度調節 900°C 迄可能なり. P.Y は Pyrometer を示す.

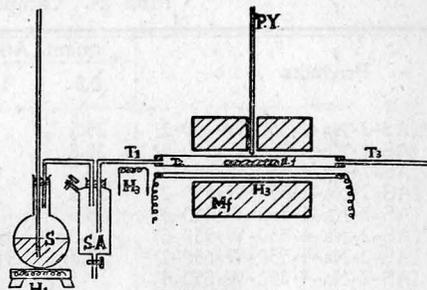


Fig. 2.

Mf 中に石英舟 (Schiffe) に炭を乗せ, 温度を上昇せしめ, 次いで S.A より出た蒸気は

H₂ によつて過熱され T₁, T₂, T₃ を通過して炭を賦活するものである. 1 定時間蒸気を通じた後 T₁, T₃ のコックを閉め, 冷却後炭を取り出し, 粉碎秤量, 脱色試験に供する.

以下何れも本装置を使用して実験せるものである.

Table 23. は其の成績を示す. 表中の [JUN・0] は製品其のままの成績を示し, [JUN・

Table 23. Caramel decolorizing activity (%)

Products	quant. Added % to standard caramel solution							Yield. %
	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.8	1.0	
[JUN・W・450-2]	—	40.5	—	56.4	61.0	76.8	84.5	78.4
[JUN・W・450-4]	—	42.0	—	58.3	64.4	78.3	85.6	76.0
[JUN・W・450-6]	—	—	—	—	73.0	82.6	91.6	74.8
[JUN・W・550-2]	46.7	65.2	—	84.5	94.3	—	—	62.9
[JUN・W・550-4]	50.0	64.0	—	82.6	93.7	—	—	57.7
[JUN・W・550-6]	54.8	68.0	81.7	91.7	94.8	—	—	57.9
[JUN・W・650-2]	56.3	—	86.6	—	94.5	—	—	40.3
[JUN・W・650-4]	51.5	—	78.7	—	93.5	—	—	26.9
[JUN・W・650-6]	45.5	—	71.2	—	82.9	—	—	23.7
[JUN・0]	—	—	—	47.7	—	—	72.7	100.0

W・450-2] 等は本製品を 450°C 2 時間水蒸気賦活製品を示す. 本実験では温度をそれぞれ 450°, 550°, 650°C 各 2, 4, 6 時間賦活等各区の製品に就て研究した.

批判 JUN 自体は塩類賦活製品であつて, 其の水蒸気処理の成績は顕著である. 収量は高温で長時間程当然悪い事が想像される.

本成績より 550°C 2 時間で既に充分 1 級以上の成績を示し, 逆に 650°C に於いては時間が長いと僅に劣ると共に収量は甚だしく悪い事が知られる. 今後の実験上賦活条件に対して目安を得た訳である.

b) 低級品の水蒸気賦活試験

材料は 1 編の実験に於て得た低級活性炭 [AS-2・Na-4・550] を用いた.

操作に就ては a) に準じた.

成績は Table 24. に示した. 表中の表示は a) を参照され度い.

批判 賦活効果は各温度処理区共やや効果の向上が見られた. 高温 650°C では灰化して成品が得られなかつた.

以上 2 試験により塩類賦活と水蒸気賦活併用により, 程度の差はあるが効果増進の期待はもてる事となる.

c) ブナ炭 (黒ズミ) を原料とした水蒸気賦活試験

Table 24. Caramel decolorizing activity (%)

Products	quant. Added % to standard caramel solution						Yield. %
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	4.0	
[AS-2·Na-4·550·W·450-2]	25.5	—	—	65.1	—	92.3	82.2
[AS-2·Na-4·550·W·450-4]	23.8	—	—	68.8	—	92.4	70.0
[AS-2·Na-4·550·W·450-6]	34.3	—	75.1	—	89.3	—	68.9
[AS-2·Na-4·550·W·550-2]	24.8	—	50.0	—	74.1	84.2	39.7
[AS-2·Na-4·550·W·550-4]	26.6	40.1	41.3	—	—	86.8	37.1
[AS-2·Na-4·550·W·550-6]	26.0	36.2	40.9	—	—	86.8	31.7
[AS-2·Na-4·550·W·650-2]	20.0	34.1	41.9	—	—	84.1	24.9
[AS-2·Na-4·550·W·650-4]	almost loss.						
[AS-2·Na-4·550·W·650-6]	almost loss.						
[AS-2·Na-4·550·O]	19.4	27.0	—	41.0	—	62.9	100.0

本実験は其の実行性の安易なる点又生産費の点に於ても期待は大きい。

ブナ炭を粉碎して、80 Mesh 通過部を供試料とし、之のものを1% HCl と共に5回 boil せしめ、後温水洗滌して脱塩せしめ、之のものをそれぞれ、450°, 550°, 650°C, 各々2, 4, 6時間水蒸気賦活せしめ、冷却後粉碎して250 Mesh 通過部に就て脱色試験を試みた。

Table 25. Caramel decolorizing activity (%)

Products	quant. Added % to standard caramel solution						Yield. % Product/K	Ash %
	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	5.0		
[K·W·450-2]	—	11.8	—	—	36.4	57.2	83.8	1.66
[K·W·450-4]	24.1	38.5	48.9	62.9	—	—	72.0	1.68
[K·W·450-6]	24.0	38.4	49.0	63.4	—	—	72.3	1.67
[K·W·550-2]	38.0	64.3	72.2	85.0	—	—	69.9	1.71
[K·W·550-4]	59.3	75.0	87.0	94.2	—	—	57.2	1.78
[K·W·550-6]	70.2	90.7	92.9	—	—	—	41.6	1.81
[K·W·650-2]	40.7	65.5	89.6	—	—	—	27.7	2.11
[K·W·650-4]	52.9	87.5	97.5	—	—	—	23.2	—
[K·W·650-6]	48.3	80.0	89.6	—	—	—	25.2	—
[K·O]	—	5.1	—	7.3	9.0	22.5	100.0	—

成績は Table 25. に示す。表中 [K·W·450-2] 等の表示は黒炭 (クロズミ) を用い水蒸気賦活を450°C に於いて2時間行いたる意味にして、他区に就ては総て之に準じて判断され度い。

収量は原料木炭に対する、製品%である。

[K·O] は木炭粉末を示しコントロールである。灰分は何れも少く1.8% 前後である。

批判 何れの区に於ても賦活効果は顕著である。550°C, -5, -6 時間処理により、1級炭に達する。650°C では収量少く、又効果は必ずしも良くない。

Table 26. Methylene-blue Adsorption test.
(Nippon Yakkyoku-Ho)

Products	$\frac{N}{10}$ thiosulphate. c.c. (difference)	Remark
[A·Zn-10·450]	1.35~1.40	enough
[A·Zn-11·450]	1.30~1.33	〃
[A·Zn-12·450]	1.30~1.34	〃
[JUN·W·550-2]	1.20	〃
[JUN·W·550-6]	0.90	not-enough
[K·W·550-6]	0.90	〃
[K·W·650-4]	0.70	〃

く時間を短くして収量を良くし、且メチレンブルー吸着力の増加を計る心算である。

Table 26. は今迄の優良と思われる製品のメチレンブルー吸着試験結果であるが、之の成績では木炭の水蒸気賦活区はやや劣る事が判定された。第2報に於いては成る可

(5) 実験の部 (追補)

電子顕微鏡による其形及デイフラクションのマイクログラフを得たので報告する。

電子顕微鏡は日本電子光学製 JEM-4 型で農学部にて本年十月設備せられたものを用いた。標準としてグラフアイトと木炭末を用い、本実験に用いた標品及本実験に由つて得られた製品中優秀なものに就て検鏡した。

グラフアイトの結晶性に比し、製品の非晶性を窺知し得られる (巻末写真参照)。

(6) 要 約

山形県産ブナ廃材の利用法として活性炭の製造実験を行つた。

実験第1編に於ては鋸屑を原料とし、主として硫酸、芒硝、硫酸-芒硝併用、塩化亜鉛、塩化苦土、塩化石灰、硫酸苦土、塩化亜鉛-塩化石灰 併用、塩化亜鉛-塩化苦土 併用等の塩類の賦活効果に就て実験を行つた。

其の結果多くの基礎的事実を知り得た。特に目標としての1級炭を得るには塩化亜鉛の効果が大であつて、原料に対し $ZnCl_2$ の添加 160%、本炭焼 450°C、1時間処理で良い事が判つた。本法は洗滌脱塩は容易であり、賦活剤の回収亦良い事が想像されるものである。

硫酸、硫酸曹達の効果は近時の文献中に成功例があり、亦理研の伊藤硯太郎氏も研究中である。但し本実験ではその効果は少ない結果が得られた。

硫酸苦土の効果は相当大であり、殊に硫酸併用賦活の場合は、興味多く、今後研究を急ぎ、第2報に於いて報告する予定である。

塩化石灰、塩化苦土の効果は硫酸苦土に次ぎ、其の塩化亜鉛との併用により、其の代替性及特殊な効果は多くを期待し得なかつた。代替性に就ては塩化苦土の方がやや勝つて居た。

塩化苦土賦活区の収量は一般に良いが、之は其の洗滌脱塩の困難なりし為めの灰分多きに帰因し、其脱塩の方法は目下実験中であり、第2報に於て報告する。脱塩が簡易化すれば炭の効果も上昇する事を期待して良いと思う。

実験第2編に於ては専ら木炭の水蒸気賦活に就て実験した。

先ず低級炭に就て水蒸気賦活処理を検し、其の温度並時間の目安を得た。

次にブナ炭 (黒炭、クロズミ) を原料として之の目安に就て検討した。その結果 550°C、4~6時間で1級炭に到達し得る自信を得た。唯メチレンブリンユウ吸着はやや悪かつた。第2報に於て此の点を更に検討し報告する予定である。

収量に就ては塩類賦活では原料炭の35~40%、水蒸気賦活では68~70%を期待し得る。巻末に活性炭の標品及製品の電子顕微鏡所見を木炭及グラフアイトのそれと共に参考の為め載せた。

本実験は第1報として予備的実験に終始したが、第2報に於て各有望区の詳細なる報告を期し度いと思つて居る。

終りに、本研究の研究費は山形県の援助を得たものであつて、記して感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) Mantell 氏: Industrial Carbon.
- 2) Mantell 氏: Adsorption.
- 3) John. W. Hassler 氏: Active Carbon.
- 4) 小栗捨蔵著 [応用コロイド化学 上, 下]

- 5) 科学と工業誌 No. 8. Vol. 26. 成田, 北川 論文
- 6) ibid No. 11. Vol. 26.
- 7) ibid No. 3. Vol. 26.
- 8) ibid No. 2. Vol. 26.
- 9) ibid No. 1. Vol. 27. 北川, 風井 論文
- 10) 荒木氏著: [活性炭素]
- 11) 日本薬局方 註解 6版
- 12) 精糖技術研究会誌 No. 2. 昭和28年9月 鶴泉論文

Summary

After the second world war, the demand for the timber has been seriously increased in Japan. It is now the most interesting problem to utilize beech trees which are abundant in the mountains of northern parts of Japan, and it has practically been realized.

We have tried the utilization of the waste timber in the preparation of Active Carbon from them.

Part 1.

We use the saw dust as starting materials.

Previously they are carbonized with activating agents under low red heat (300°C) in the steal pan with cover, always agitating and sometimes aerated. Time enough for this procedure is 38~42 min..

100gr. of these raw carbon products are weighed in the crucible (200cc) and heated in the muffle at 450—550—650°C, respectively for 1 hr. under regulated conditions.

After cooled, they are washed with 1% HCl and hot water until ash free as possibly, ground and sieved, if necessary.

In some cases, powders of limited Mesh distribution which is given in tables and in other cases only the fine power passed through 250 Mesh sieve, are on the test.

Efficiency is given by the decolorizing % of the standard caramel solution (PH. 4.5) which is 150 degrees, compared with 1% Jod solution whose colour is indicated as 100 degrees.

For some efficient products, the methylene blue adsorption test are also added (Reffer to the Nippon Yakkyoku-ho).

Activating agents and the results are as follows:

- 1) H_2SO_4 . % applied to the materials, respectively 2.5, 5.0, and 7.5 %.
Results in Table 8.
- 2) Na_2SO_4 . % applied, 5—130%. Results in Table 10.
- 3) Na_2SO_4 . % applied, 10—25%, accompanied with 5% HSO_4 in every case.
Results in Table 12.
- 4) $ZnCl_2$. % applied, 20—240%. Results in Table 15.
- 5) $ZnCl_2$. Accompanied with HCl for some ranges. Results in Table 16.
- 6) $CaCl_2$: % applied, 140—240%. Results in Table 17.

- 7) MgCl_2 . % applied, 140—240%. Results in Table 18.
 8) MgSO_4 . % applied, 20—50. Results in Table 19.
 9) CaCl_2 and MgCl_2 . Applied ratio (gr.) to 100gr. materials.

CaCl_2	:	MgCl_2
50		100
75		75
100		50

Results in Table 20.

- 10) ZnCl_2 and MgCl_2 . Applied ratio (gr.) to 100gr. materials.

ZnCl_2	:	MgCl_2
50		100
75		75
100		50

Results in Table 21.

- 11) ZnCl_2 and CaCl_2 . Applied ratio (gr.) to 100 gr. materials.

ZnCl_2	:	CaCl_2
50		100
75		75
100		50

Results in Table 22.

As a result, products treated with ZnCl_2 are most efficient and conditions for 1st. order active carbon are given in the case in which ZnCl_2 added % is more than 160%, heating at 450°C. for 1hr.. Next come products treated with MgSO_4 , CaCl_2 , MgCl_2 respectively in efficiency, and product treated with Na_2SO_4 is the last, even in the case accompanied with 5% H_2SO_4 addition.

As a standard, yield distributes between 35—40% to the starting materials.

Part 2.

In this case, we use the charcoal of the same wood boughs and twigs as materials which in some cases, are the most available in practice.

Agent, applied here, is the superheated steam.

Apparatus used, is shown in Fig. 2.

At first, we tried this method for the commodities (JUN. 2nd. order.) and products of lower activity from those of experiments part 1.

And we get the outline of the mode of activation in this way.

The results are given in Table 23, and 24.

Next, we applied this way to the charcoal along the mode, thus gained.

Charcoal are ground beforehand and sieved through the Mesh 80. Parts through the mesh, are next washed with hot 1% HCl 4—5 times, then with boiling water until chlor free.

These materials are heated in a silica tube at 450—550—650°C, respectively for 2, 4, 6 hrs. under steampassing.

After cooling, they are ground again and sieved through the Mesh 250. Parts

through the Mesh are tested for activity.

Results are given in Table 25.

As a result, this procedure is proved to be very efficient, and conditions for 1st. order active carbon are gained in the case, heating at 550°C for 6 hrs. under superheated steanpassing.

In this case, yield is also moderate.

Under higher temperature, also these conditions are gained but yield is not so good.

Electron-micrograph of Active Carbon.

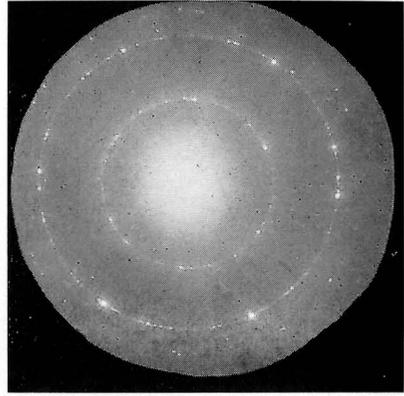
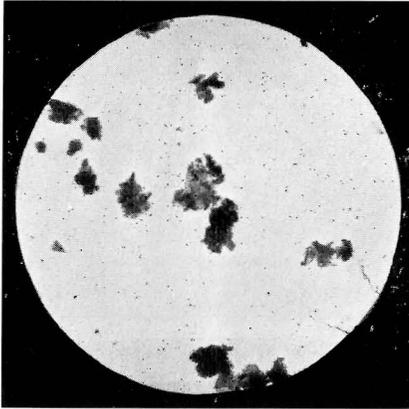


Fig. 1.

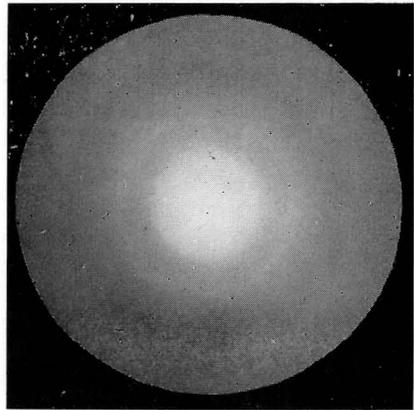
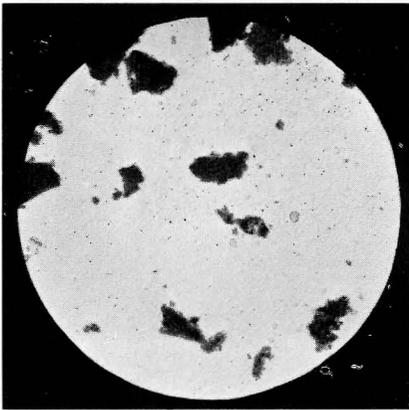


Fig. 2.

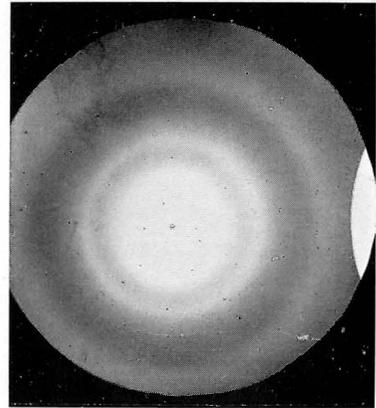
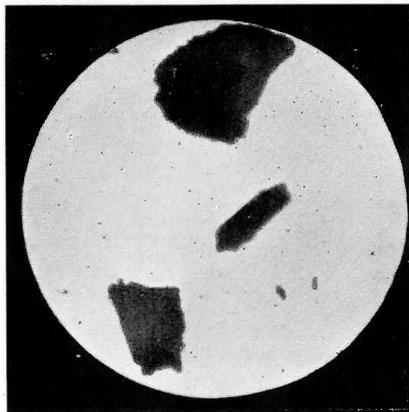


Fig. 3.

- Fig. 1. Graphite ($\times 4,000.$) & its diffraction pattern.
Fig. 2. Standard (Cica.) ($\times 4,000.$) & its diff. patt.
Fig. 3. (A·Zn-11·450) ($\times 4,000.$) & its diff. patt.

岡本, 薄衣, 赤谷: プナ廃材より活性炭の製造実験

Electron-micrograph of Active Carbon.

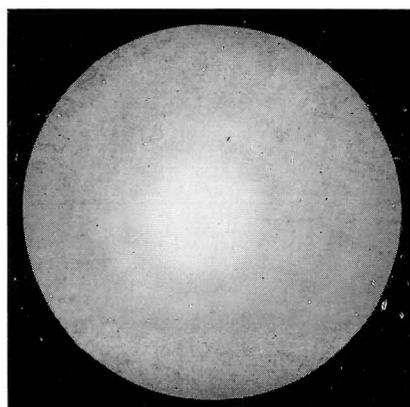
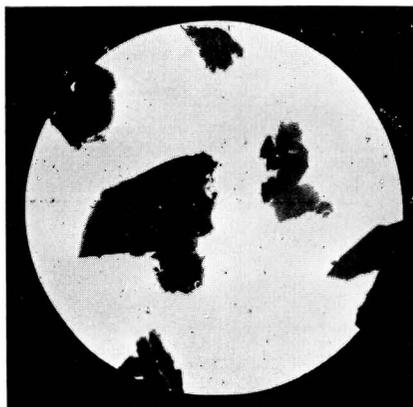


Fig. 4.

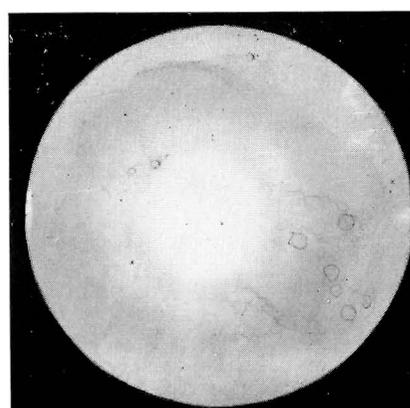
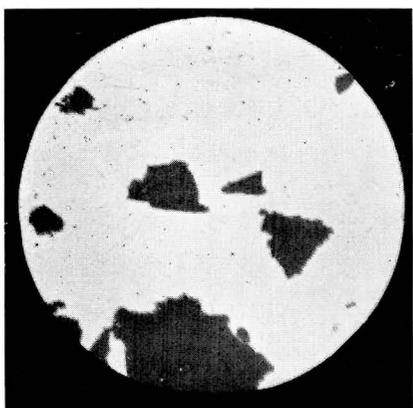


Fig. 5.

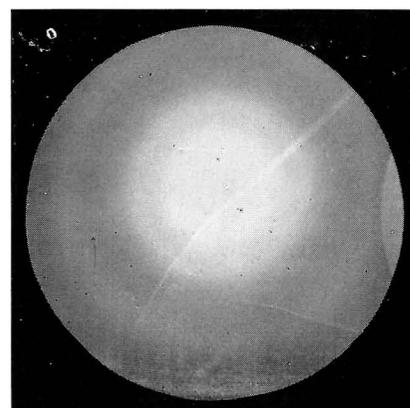


Fig. 6.

Fig. 4. (K·W·550-6) ($\times 4,000.$) & its diff. patt.
Fig. 5. (K·W·650-4) ($\times 4,000.$) & its diff. patt.
Fig. 6. (K·O) Charcoal. ($\times 4,000.$) & its diff. patt.
1st Dec. 1953. S. Usuginu.

岡本, 薄衣, 赤谷: プナ廃材より活性炭の製造実験