

市販木炭の水蒸気賦活による活性炭の製造

阿 部 房 子⁽¹⁾Fusako ABE :
Steam Activation of Charcoal.

要 旨：市販黒炭の水蒸気賦活によって活性炭を製造した。賦活温度は850, 900, 950°Cの3段階、賦活時間は10~50分間とした。試料には岩手県産ナラ炭、アズキナシ炭、サワシバ炭、オノオレカンバ炭、栃木県産クヌギ炭を用いた。得られた約60種類の活性炭の収率、表面積、メチレンブルー脱色力、カサ比重低下率を測定し賦活効果を論じた。

ナラ炭900°C30分間の賦活で、活性炭収率32.4%、表面積1232 m²/g、メチレンブルー脱色力240の製品が得られた。またクヌギ炭では同条件で1225 m²/g、メチレンブルー脱色力220が得られた。これらの表面積値は先に測定した市販活性炭と比べて遜色ない値である。また収率と表面積とは相関関係が有意で収率から表面積の発達を推定することが可能である。さらに表面積とメチレンブルー脱色力の値、カサ比重低下率とメチレンブルー脱色力とはそれぞれ直線関係が認められた。特に測定容易なカサ比重低下率からおおよその賦活程度がわかることは生産現場での目安となるという実用的な意味がある。

1. ま え が き

Table 1 は昭和60年度における粉末活性炭および粒状活性炭の用途別出荷量である。

合計年間6.2万tonの活性炭が使われ、粉末：粒状炭の使用割合は1：2である。粒状炭4万tonの中新炭のみでなく、再生炭が混入使用されている。原料は石炭系とオガ屑またはヤシガラ炭を主体とする木質系とがあり粒状炭の中、約20%強が石炭系である。製品価格は粉末炭でおおよそ50万円/ton、粒状炭で55万円/ton程度で、価格面からは多くの人々に魅力を感じさせるが、業界のシェアが確立されており新規参入はかたがた難しい。

既成各メーカーにとって新しい原料調達はきわめて関心の深い事項である。絶えず多数のバイオマスに対する原料適性が検討されていると思われる。最近ではわが国の林地に資源量の多いササ類が原料として注目されているが集荷に問題があろう。

著者は岩手県産ナラ炭、アズキナシ炭、サワシバ炭、オノオレカンバ炭ならびに栃木県産クヌギ炭（以上1級）などの市販黒炭を原料として850~950°Cで10~50分間水蒸気賦活をし、収率、製品の表面積、メチレンブルー脱色力、カサ比重低下率を測定、賦活温度・時間と収率との関係、表面積の発達状況、カサ比重低下率とメチレンブルー脱色力との関係などを検討した。また比較のため従来から原料として使用されているアカマツ炭、ヤシガラ炭について同様の試験を行った。

2. 実 験 方 法

2.1 供 試 木 炭

供試木炭の種類および分析値をTable 2に示す。

Table 1. 昭和 60 年度における粉末活性炭
Sales amounts of activated

粉 末 炭 Powdered activated carbon (ton).	精 糖 Sugar refinery	でん粉糖 Starch sugar	工業薬品 Industrial chemicals	医 薬 Pharma- ceuticals	グルタミン 酸ソーダ Sodium glutamate
	1148	1405	6948	1235	1130
粒 状 炭 Granullar activated carbon (ton).	ガ ス 吸 着 Gas purification	浄 水 Water treatment	工業薬品 Industrial chemicals	溶 剤 回 収 Solvent recovery	
	16920	16521	874	1602	

Table 2. 供 試 木 炭 の 分 析 値

記号	銘 柄 Sample	産 地 Source
A	ナ ラ 炭 Nara (<i>Quercus serrata</i> THUNB.) charcoal	岩 手 県 Iwate Prefecture
B1	クヌギ炭 Kunugi (<i>Q. acutissima</i> CARR.) charcoal	栃 木 県 Tochigi Pref.
B2	同 do	同 do
B3	クヌギ炭, 樹皮部分 Kunugi, bark charcoal	同 do
C1	アズキナシ炭 Azukinasni (<i>Sorbus alnifolia</i> C. KOCH) charcoal	岩 手 県 Iwate Pref.
C2	サワシバ炭 Sawashiba (<i>Carpinus cordata</i> BLUME) charcoal	同 do
C3	オノオレカンバ炭 Onoorekanba (<i>Betula schmidtii</i> REGEL) charcoal	同 do
P	アカマツ炭 Akamatsu (<i>Pinus densiflora</i> SIEB. et ZUCC.) charcoal	浅川実験林 Asakawa Experimental Forest
Y	ヤシガラ炭 Coconut shell charcoal	輸 入 品 Imported

2.2 賦 活 装 置

装置を Fig. 1 に示す。石英反応管の寸法は内径 35 mm, 長さ 800 mm で, 中央に 100 メッシュステンレス網製試料カゴ (直径 32 mm, 長さ 150 mm) をセットする。試料カゴの一端はアルメル・クロメル熱電対挿入用の孔が開いている。石英管を回転 (5 rpm) しながら 3 kw 横型管状ニクロム炉で加熱する。炉の長さは 600 mm, 反応管右端は N₂ および水蒸気送入機構と接続し, 左端は Fig. 1 では省略し

および粒状活性炭の用途別出荷量
carbon by use in fiscal year 1985.

じょう造 Brewery	油 脂 Vegetable oil	浄 水 Water treatment	そ の 他 Others	輸 出 Export	計 Total
2747	234	4427	996	1344	21614

触 媒 Catalyst	食 品 Food	そ の 他 Others	輸 出 Export	計 Total
825	919	834	2085	40580

Analytical data of charcoal.

精 練 度 Degree of refining	硬 度 Hardness	カ サ 比 重 Bulk density	工 業 分 析 値 (%) Proximate analysis			
			水 分 Moisture	灰 分 Ash	揮 発 分 Volatile matter	固 定 炭 素 Fixed carbon
5	6	0.41	5.60	2.08	12.96	79.36
5.5	10<	0.45	7.15	2.52	13.27	77.06
7~7.5	6~7	0.38	5.23	2.28	16.73	75.76
5.5~7.5	—	0.40	5.57	6.29	17.33	70.81
8.5	6.5	0.25	5.11	4.64	16.36	73.89
8.5	1	0.26	4.69	1.63	22.88	70.80
6	5~6	0.31	5.70	1.45	13.01	79.84
7~8.5	1>	0.15	8.16	1.03	13.24	77.57
—	10<	0.57	6.47	1.77	21.89	69.87

たが出口ガスを冷却管で水冷するようになっている。

2.3 賦 活 条 件

木炭を粉碎ふるい分けして10~20メッシュとし7~8gを絶乾後精秤する(0.1mgまで)。賦活温度は850, 900, 950°Cの3段階とし、試料を試料カゴ内にセット後反応管を回転しN₂を流しながら加熱を開始する。電気炉電圧・電流は170~180V, 16.8A, 約80分で設定温度に到達する。試料に温度むらを生

じないように所定温度に達した後、なお 10 分間 N_2 中で加熱する。10 分経過後、水蒸気に切り替える。水蒸気導入速度は予備実験を行ったのち 0.6 ml/min 一定とした。反応終了後再び N_2 を流し、炉を開いて（上下二つ割りの炉である）空冷し炉温 $100^\circ C$ 付近まで冷却させ製品を取り出し、乾燥し絶乾重量から収率を求めた。Fig. 2 は時間・温度・雰囲気についてのスケジュールである。

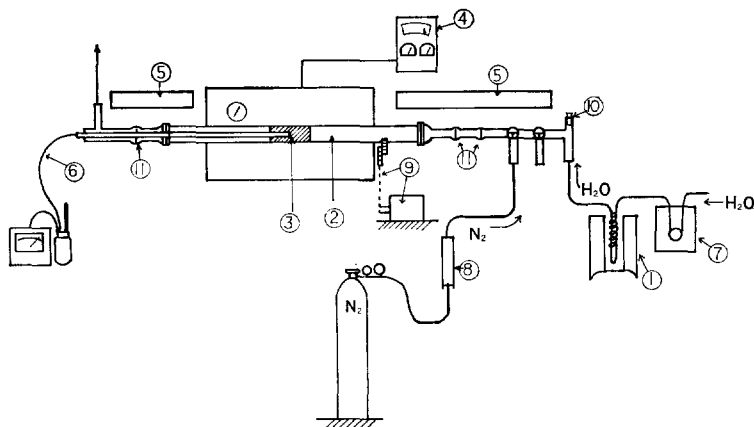


Fig. 1. 賦活装置

Apparatus for activation.

- | | |
|----------------------------------|-----------------------------|
| 1: 電気炉 Electric furnace | 7: ローラーポンプ Roller pump |
| 2: 石英反応管 Quartz tube | 8: 流量計 Flow meter |
| 3: 試料カゴ Sample cage | 9: 反応管回転機構 Rotation works |
| 4: 炉温調節装置 Temperature controller | 10: 安全弁 Safty valve |
| 5: 赤外ヒーター IR heater | 11: ガラス製ボールジョイント Ball joint |
| 6: 熱電対 Thermocouple | |

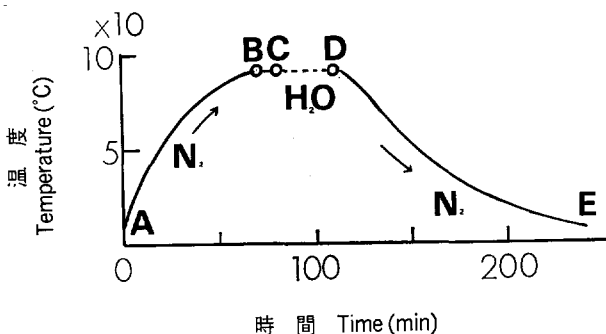


Fig. 2. 時間—温度—雰囲気スケジュール
Time-temperature-atmosphere schedule.

- N_2 フロー flow
 H_2O 送込 passing
 A: スタート Start
 B: 設定温度 Set temperature
 B—C: N_2 中で温度保持 Hold in N_2
 C—D: 賦活 Activation (10—50 min)
 D: 炉の電源オフ Furnace off
 E: 試料を取り出す Unloading

2.4 表面積測定

Carlo Elba 社 Sorptomatic を用い表面積を測定した。先ず 280°C で 3 時間またはそれ以上真空下で予備加熱して試料表面の清浄化を行ったのち、-196°C での N₂ の吸着等温線から BET 法¹⁾で表面積を計算した。

2.5 メチレンブルー脱色力

JIS K 1470 により測定した。

3. 結果と考察

3.1 温度および時間の影響

供試木炭は賦活時間の経過とともに直線的に収率が減少する。賦活温度 850°C, 900°C, 950°C における賦活時間と収率との関係を Fig. 3 に示す。

また賦活温度 900°C での各種木炭の時間-収率の関係は Fig. 4 のとおりである。Fig. 4 によれば収率低下の速さの最も大きいのはアカマツ炭, 最小はヤシガラ炭で他はこの間に挟まれた形となっている。

3.2 表面積の発達

賦活による表面積が時間とともに発達する状況を Fig. 5 に示す。例えばナラ炭では賦活温度 900°C の場合, 30 分で表面積は 1232 m²/g に達するのが見られた。市販活性炭について Sorptomatic を使用し,

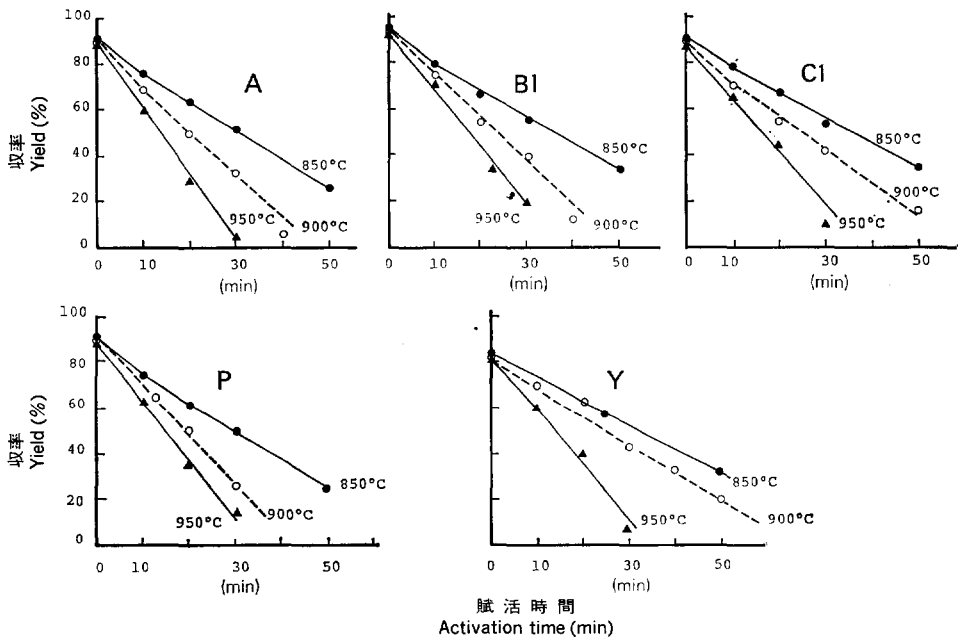


Fig. 3. 各種木炭の賦活収量
Yield of activated carbon.

- A : ナラ炭 Nara charcoal
- B1 : クヌギ炭 Kunugi charcoal
- C1 : アズキナシ炭 Azukinashi charcoal
- P : アカマツ炭 Akamastu charcoal
- Y : ヤシガラ炭 Coconut shell charcoal

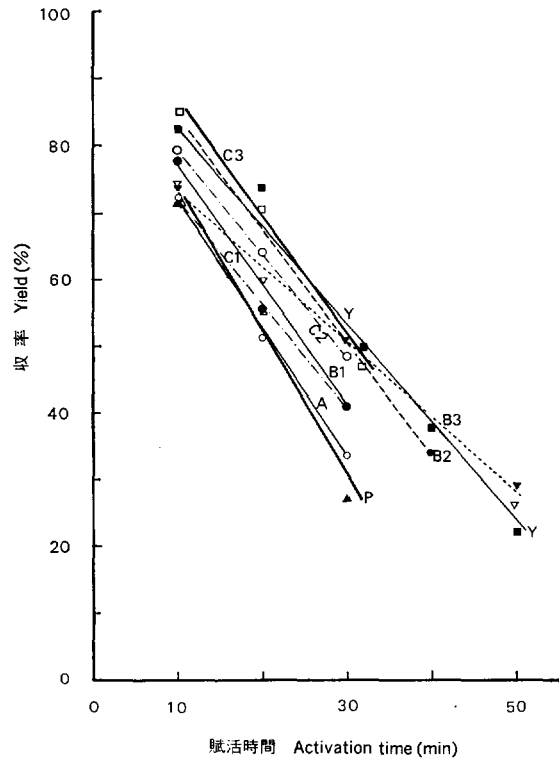


Fig. 4. 900°C における賦活性炭量
Yields of activated carbon at 900°C.

- B2: クヌギ炭 Kunugi charcoal
- B3: クヌギ樹皮炭 Kunugi bark charcoal
- C2: サワシバ炭 Sawashiba charcoal
- C3: オノオレカンバ炭 Onoorekanba charcoal

他は Fig. 3 参照. Others are same as Fig. 3. 収率は時間 0 における重量に対する%, 灰分補正済み
Yields are the percentages based on the weight at time 0. They are corrected on ash free basis also.

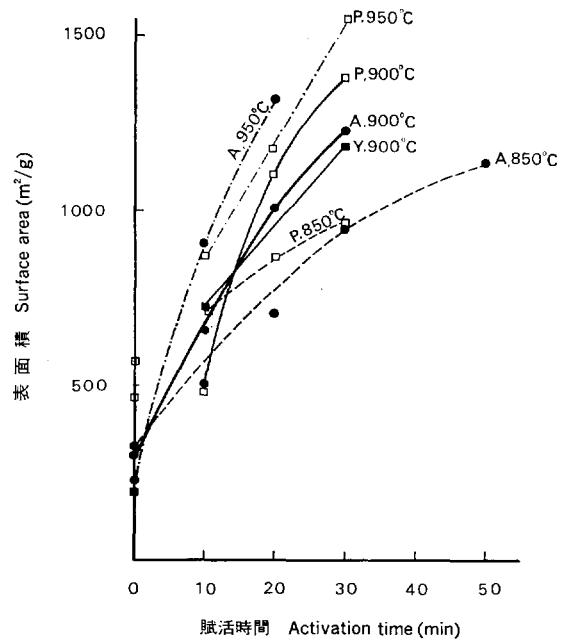


Fig. 5. 賦活による表面積の発達
Development of surface area in activation process.

A, P, Y: Fig. 3 参照. See Fig. 3.

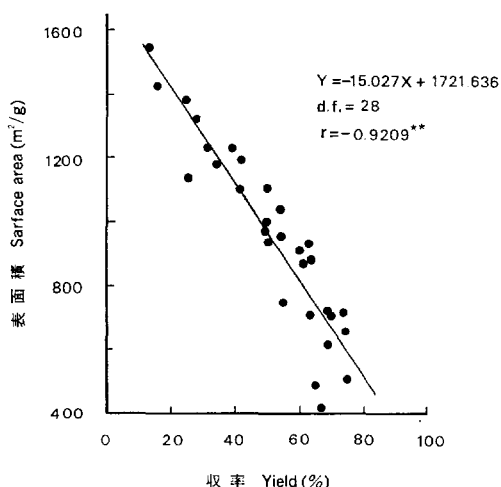


Fig. 6. 収率と表面積との関係
Correlation between yield and surface area.

** 危険率1%で相関関係が有意
The correlation is significant at 1% risk level.

Table 3. 市販活性炭の表面積
Surface area of commercial activated carbon.

活性炭試料 Activated carbon No. 記号 Symbol	表面積 Surface area (m ² /g)	備考 Note
13 BW	996	H社製, 水処理用 Water treatment
14 SM	1153	同, 食品の脱色脱臭用 Foods
15 BC	1039	同
16 YA	1240	Y社製
17 F	1278	F社製
18 KW10/32	1068	C社製, 粒状, 水処理用 Granular carbon, water treatment
19 SGK-035	1154	T.Y.社製, 粒状, 清酒用 Granular, brewery
25 PA	1264	T.C.社製, 酒造用 Brewery
26 TW-1	1151	H.K.社製, 工業薬品精製用 Industrial chemicals
27 L1	1263	同, 清酒用 Brewery

同じ条件で測定した表面積値は Table 3 に示すとおりであり²⁾, 木炭から得られた活性炭は表面積値において市販製品と遜色がないことが分かった。また表面積と収率とは直線関係があり (Fig. 6), 相関係数 $r = -0.9209$ が得られた。

3.3 表面積とメチレンブルー脱色力との関係

メチレンブルー脱色力も賦活時間とともに増加する (Fig. 7)。賦活した木炭の表面積とメチレンブルー脱色力の間には直線関係が認められ (Fig. 8), 相関係数 $r = 0.8855$ が得られた。

3.4 カサ比重低下率とメチレンブルー脱色力との関係

賦活反応の進行に伴って木炭のカサ比重は低下する (Fig. 9)。同時にメチレンブルー脱色力の増加がみられるので, 両者の関係を考察した。原料木炭のカサ比重は Table 2 のとおりであるが, 製品活性炭のカサ比重/原料炭のカサ比重 $\times 100$ を X 軸に, メチレンブルー脱色力を Y 軸にとってプロットすると Fig. 10 が得られた。両者は危険率1%で相関が有意で, 製品のカサ比重低下率からメチレンブルー脱色力が推定できることが分かった。

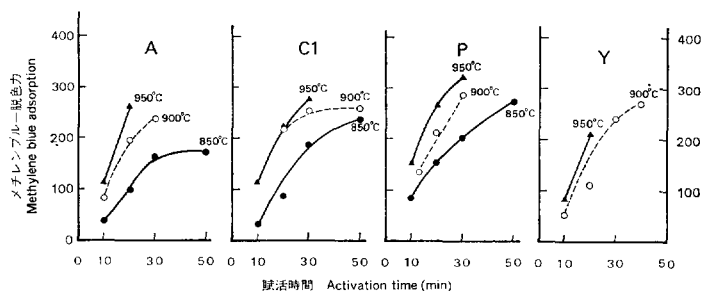


Fig. 7. 賦活に伴うメチレンブルー脱色力の増加
 Increment of methylene blue adsorption in activation process.
 A, C1, P, Y : Fig. 3 参照. See Fig. 3.

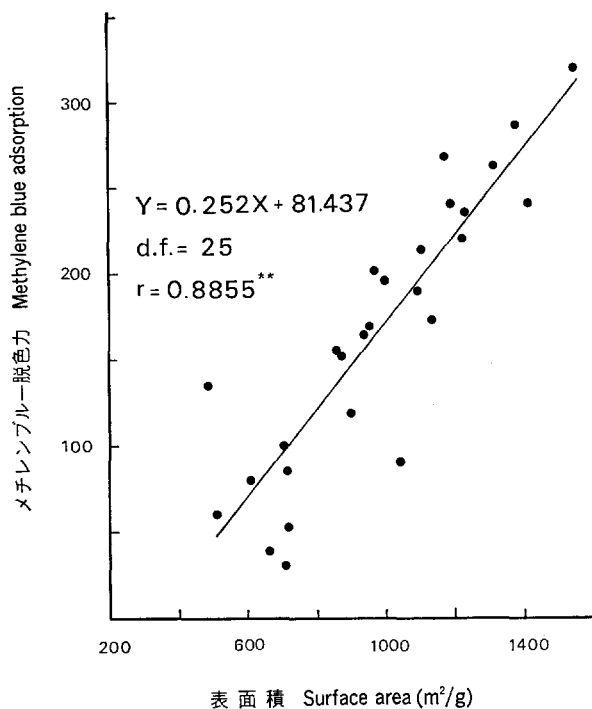


Fig. 8. 表面積とメチレンブルー脱色力との関係
 Correlation between surface area and methylene blue adsorption.
 ** Fig. 6 と同じ. See Fig. 6.

3.5 加熱による表面積の低下

賦活の際、水蒸気送入に先立って所定温度までの炉温上昇は、反応管内に試料をセット後 N_2 気流中で行い、所定温度到達後なお 10 分間 N_2 中で加熱して試料温度を均一にする (Fig. 2) ことは前に述べた。賦活反応開始時点での試料の性状が賦活反応に何らかの影響を与えることは想像に難くないので、 N_2 中の加熱による減量と反応開始時の試料の表面積についても触れることにする。試料は上記予備加熱の間に 10% 前後の重量減少を起こす (100% - Fig. 3 の賦活時間 0 における Y 軸の読み (%))。この減量は主に揮発分の逸散によるためである。ただし揮発分測定は空気の影響下で行われるため N_2 中の加熱減量は揮

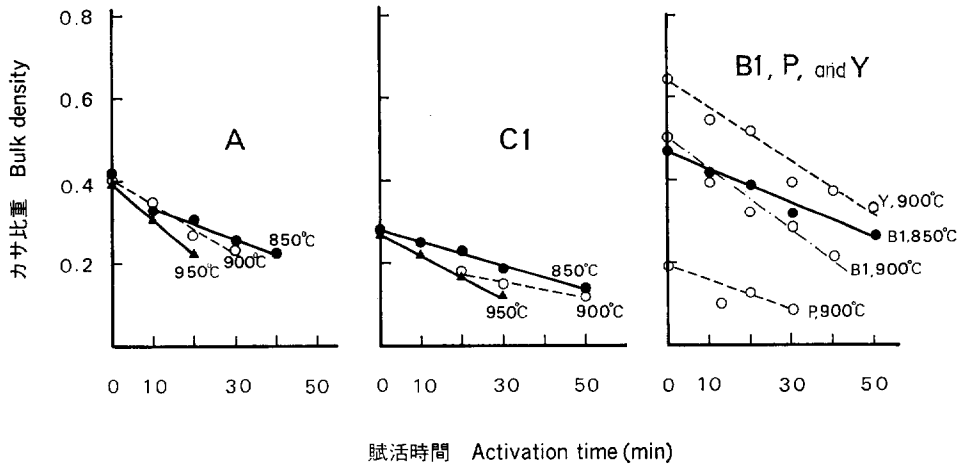


Fig. 9. 賦活に伴うかさ比重の低下
Decrease of bulk density in activation process.
A, B1, C1, P, Y: Fig. 3 参照. See Fig. 3.

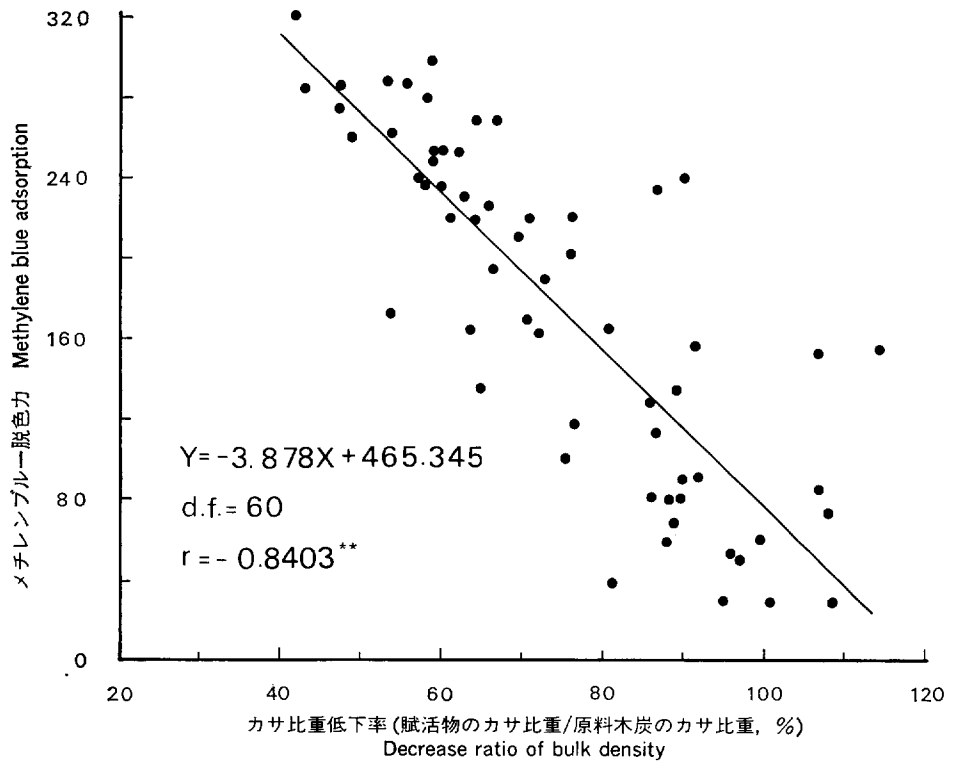


Fig. 10. カサ比重低下率とメチレンブルー脱色力との関係
Correlation between decrease ratio of bulk density and methylene blue adsorption.

** Fig. 6 と同じ. See Fig. 6.

発分より少ない (Fig. 11)。またかさ比重も加熱による変化はほとんど認められない (Fig. 12)。一方表面積はアカマツ炭を除きその減少が認められ (Fig. 13), 850~950°C 加熱の間に重量減少を伴わぬ物性変化が起きると考えられる。なおアカマツ炭については一旦 900°C まで表面積が増加したのち 900~950°C の間においてやはり表面積の低下が見られる。なお里中によると³⁾ ミズナラの 800~900°C 加熱の間に、ヨード吸着量の急激な減少, および結晶構造の変化, とくに La (網平面の広がり) の増加がみられており (Fig. 14), 本実験の場合も N₂ 中の加熱により, 吸着表面の減少および炭素の結晶構造の発達が起きると考えられる。

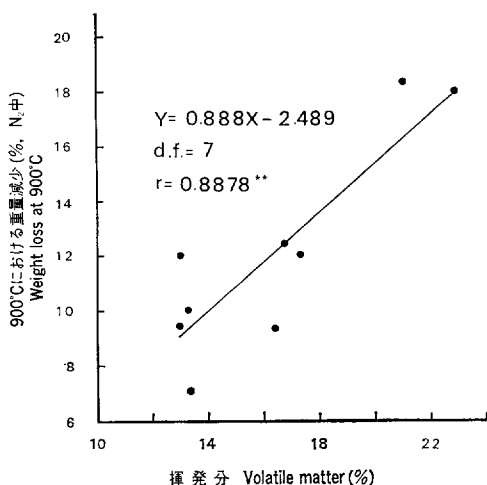


Fig. 11. 木炭の揮発分と N₂ 中 900°C における加熱減量との関係

Correlation between volatile matter % and weight loss of charcoal samples at 900°C.

** Fig. 6 と同じ。See Fig. 6.

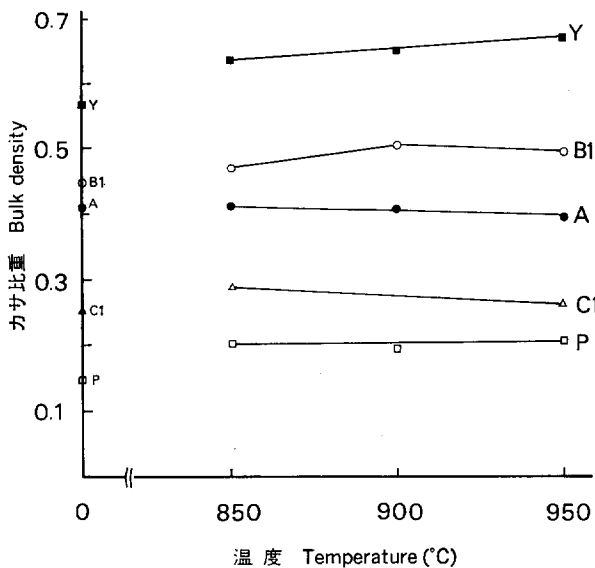


Fig. 12. 加熱処理 (N₂ 中) とかさ比重 Bulk densities of heat treated charcoal.

A, B1, C1, P, Y: Fig. 3 参照。See Fig. 3.

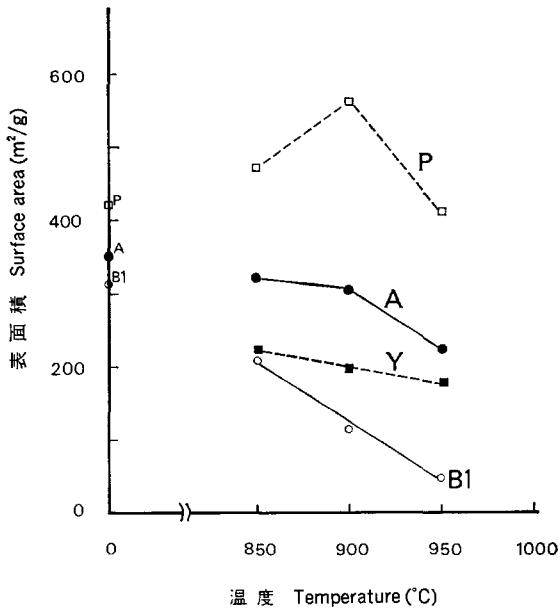
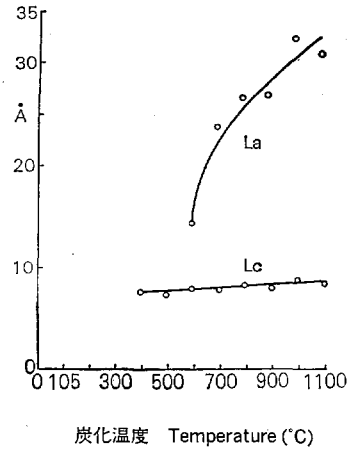
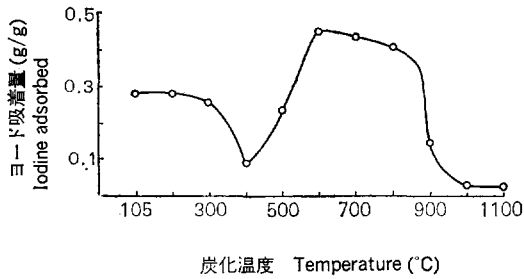


Fig. 13. 加熱 (N₂ 中) による表面積の低下

Decrease of surface area by heat treatment.

A, P, Y : Fig. 3 参照. See Fig. 3.



木炭のヨード吸着と炭化温度の関係
Iodine adsorption of charcoals carbonized at various temperatures.

木炭の結晶構造と炭化温度の関係
Dimensions of crystallites of charcoals carbonized at various temperatures.

Fig. 14. 炭化温度と木炭のヨード吸着性および結晶構造との関係 (里中)
Changes in the behavior of iodine adsorption and the crystallite of charcoals carbonized at various temperatures (SATONAKA).

3.6 賦活反応の活性化エネルギー

Fig. 3 から水蒸気賦活の際の木炭の重量減少は、時間とともに直線的に起こり、0次反応として扱うことが可能である。Fig. 3 の time=0 における Y 軸の読みを 1 とし、time=t における重量残存率を W とすれば 850~950°C の間では

$$-dW/dt=k \dots\dots\dots(1)$$

Arrhenius によれば速度定数の温度変化は

$$k=A \exp(-\Delta E/RT) \dots\dots\dots(2)$$

A, ΔE は定数

両辺の対数をとって

$$\ln k = \text{const} - \Delta E/RT \dots\dots\dots(3)$$

または

$$\log k = \text{const} - \Delta E/4.573 T \dots\dots\dots(4)$$

そこで 1/T と log k とを X, Y 両軸にとり、いわゆる Arrhenius plot(Fig. 15) の直線の傾きから活性化エネルギーを求めることができ、ナラ炭について 24kcal/mol, クヌギ炭について 23 kcal/mol が得られた。灰分補正をしない場合はそれぞれ 23 および 22 kcal/mol となり補正の有無はあまり影響がない。なお北川によれば⁴⁾三池炭(石炭)の賦活で 900°C までが 38 kcal/mol, 900°C 以上で 27.5 kcal/mol が得られている。

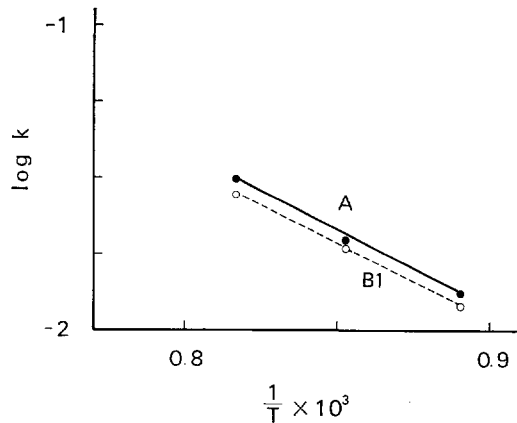


Fig. 15. ナラおよびクヌギ炭の水蒸気賦活反応のアーレニウス・プロット

Arrhenius plots of steam activation process of charcoal samples.

A, B1: Fig. 3 参照. See Fig. 3.

4. 結 論

賦活条件として、温度 850, 900, 950°C の 3 段階、時間 10~50 分を選び木炭の水蒸気賦活を行って次の結果が得られた。

(1) 賦活時間とともに直線的な重量減少が起こり、同時に表面積の増加が見られる。例えばナラ炭の 900°C, 30 分間の賦活で、収率 32.4%, 表面積 1232 m²/g, メチレンブルー脱色力 240 の活性炭が得られた。またクヌギ炭(B1)では収率 39.75%, 表面積 1225 m²/g, メチレンブルー脱色力 220 であった。アズキナン炭で収率 41.8%, 表面積 1097 m²/g, メチレンブルー脱色力 253 で、従来より原料として使われているヤシガラ炭の同処理 42.1%, 1192 m²/g, メチレンブルー脱色力 240, およびその他の市販活

性炭と比べ遜色ない結果が得られた。アカマツ炭については収率 25.1%, 表面積 1380 m²/g, メチレンブルー脱色力 290 が得られ, 表面積, メチレンブルー値は大きい収率はやや低い。アカマツ炭は賦活し易く, 900°C, 20 分で収率 50.04% のとき表面積 1104 m²/g, メチレンブルー値 210 が得られている。

(2) 製品の収率と表面積との関係は直線的で相関関係が有意である。

(3) 表面積とメチレンブルー脱色力との間には相関関係が有意である。

(4) カサ比重の低下率 (原料: 製品比) とメチレンブルー脱色力との相関関係が有意で, 上記低下率からメチレンブルー脱色力の推定が可能である。

(5) 賦活前の N₂ 中の 850~950°C 加熱により木炭表面積の減少が起こる。これは加熱による吸着表面の減少と炭素の結晶構造の発達によるものである。

(6) 賦活反応の活性化エネルギーの値としてナラ炭で 24 kcal/mol, クヌギ炭で 23 kcal/mol が得られた。

文 献

- 1) 慶伊富長: 吸着. 共立出版, p. 95 (1965)
- 2) 阿部房子: 未発表
- 3) 里中聖一: 北海道大学農学部演習林研究報告. 22, (2), 609~814 (1963)
- 4) 北川 浩: 工化. 74, 1985, (1971)

Steam Activation of CharcoalFusako ABE⁽¹⁾**Summary**

Nara, Kunugi and other deciduous wood charcoal were steam activated under varying conditions of temperature and time: 850, 900, and 950°C, and from 10 to 50 minutes. The yields, surface areas, methylene blue adsorption values (MB), and decrease ratios of bulk densities of sixty activated samples were determined. On Nara charcoal, 32.4% of yield, 1232 m²/g of surface area, and 240 of MB value were obtained under the operating conditions of 900°C temperature and 30 minutes' activation. Almost the same results were obtained from kunugi and other charcoals. The obtained surface areas are as big as those of commercial activated carbons.

Then some calculations were carried out about the correlations between the yield and surface area, between the surface area and MB value, and between the decrease ratio of bulk density and MB value. They are all significant at the risk level of 1%. It is especially interesting that the MB value is estimable from single determination of the decrease ratio of bulk densities.

Received November 20, 1986

(1) Forest Products Chemistry Division