

小規模プラントによる炭化及び賦活試験

本試験は、Implementing Arrangement (I.A.)において対象とされた原料ならびに、本調査以前に北海道工業開発試験所によって、すでに有望とされていたフタバガキ科ラワン類、さらにF/Sチームにより調査された原料サイトの製材所廃棄物であるおが屑等を用い、I.A.に基づく炭化・賦活試験を行い、各種製造条件の確認、連続運転、さらに得られた粉末活性炭の分析、精製に至る工業化の基礎資料をすべて現地で得ることを目的とした。

5.1 原料

小規模プラントの試験に用いた原料をTable 5A-1-1に示した。Ipil-ipil, Kakauate及びWhite Lauanは原木の芯材部を5.2.1項に従って粉砕し使用した。他の試料はすべて製材所より廃出されたおが屑を用いた。

Table 5A-1-1 RAW MATERIALS TESTED

Common Name	Botanical Name
Ipil-Ipil	<i>Leucaena glauca</i> (L) Benta
Coir dust	<i>Cocus nucitera</i>
Kakauate	<i>Gliricidia Sepium</i> (Jacq.) stued.
Apitong	<i>Dipterocarpus grandiflorus</i> Blanco
Falcata	<i>Albizzia falcata</i> Back, <i>Albizzia falcataria</i> (L) Fosberg
Davao Sawdust	C. Alcantara and Sons, Inc., Mixed lauan but more on white lauan
I.D.C. Sawdust	Industrial Development Corp., Mixed red and white lauan
E.A. Sawdust	East Asia Sawmill Corp., Mixed sawdust, Mainly Apitong
E.A. Red Lauan	<i>S. negrosensis</i> Foxw
Davao White Lauan	<i>Pentacme contorta</i> (Vid.) Merr. and Rolfel

5.2 原料の調製

5.2.1 粉 砕

木材の芯材を厚さ25mm以下、幅75mm以下に切断した後おが屑製造機（秋田木材機械製作所製、型式MC-10）を用いて0.2mm~2.5mmに粉砕した。Fig. 5A-1-1に本体図を、また、Table 5A-1-2にその仕様を示した。なお、粉砕時の騒音が120dBのためブロック製防音室（2000W×2000L×2000H）の中で粉砕を行った。

Fig. 5A-1-1 CRUSHER

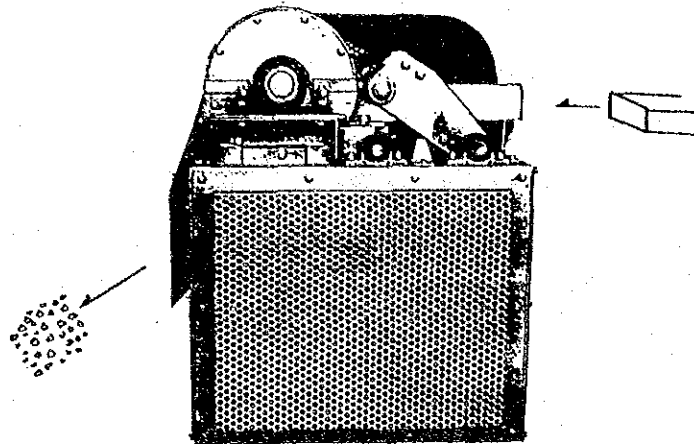


Table 5A-1-2 SPECIFICATION

Type	MC-10, Rotary cutter type
Size	500W x 750L x 950H
Weight	310 kg
Power	7.5 kW, 0.4 kW
Capacity	0.3-0.7 m ³ /hr

5.2.2 乾燥

1) 気流乾燥

原料中の水分含有量が20~40%にも及ぶため、炭化炉より発生する排煙を燃焼炉に導入し、その廃熱による気流乾燥を行った。Fig. 5A-1-2には気流乾燥装置のフローシートを、またTable 5A-1-3には設計条件、設計仕様を示した。

Fig. 5A-1-2 FLOW SHEET OF DRAFT DRYING SYSTEM

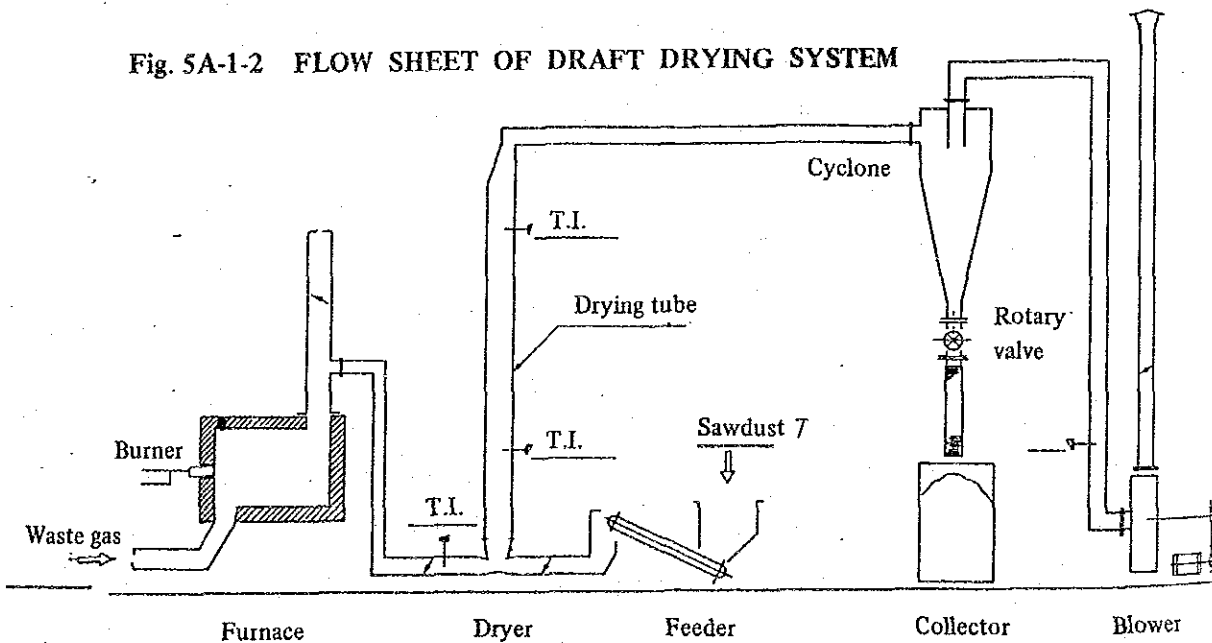


Table 5A-1-3 DESIGN CONDITIONS AND DESIGN SPECIFICATIONS
OF DRAFT DRYING SYSTEM

System's Design Conditions:

Sawdust before drying (Moisture content 40%)	100 kg/hr
Sawdust after drying (Moisture content 30%)	75 kg/hr
Drying rate	25 kg/hr
Draft inlet temperature	350°C

Design Specifications:

Required heat energy for drying	$q\alpha = 16,725 \text{ kcal/hr}$
Required air flow	$G = 297.3 \text{ kg/hr (} 250 \text{ m}^3\text{/hr)}$
Required energy	$qt = 24,156 \text{ kcal/hr}$

Design of Drying Tube

Logarithmic mean temperature difference	$(\Delta t)_{lm} = 100.8^\circ\text{C}$
Coefficient of heat capacity	$ha = 1,000 \text{ kcal/hr}\cdot^\circ\text{C}\cdot\text{m}^3$
Required inner capacity	$V_i = 0.167 \text{ m}^3$
Mean temperature in the tube	$t_g = 215^\circ\text{C}$
Mean humidity in the tube	$H_{av} = 0.0495$
Mean air flow rate in the tube	$V = 443 \text{ m}^3$
Mean air velocity in the tube	$LV = 7 \text{ m/s}$
Drying tube diameter	$D = 150 \text{ mm}$
Drying tube length	$L = 9.45 \text{ m}$

2) 天日乾燥

代表的な原料である Davao Saw Dust を用い、屋外に設けられた高さ 70 mm、縦、横 500 mm の仕切の中に水分 38.4% のおが屑を入れ、天日乾燥し、乾燥時間とおが屑中の水分含有量を求め% で表わした。

5.3 試験装置及び方法

5.3.1 平炉型炭化装置

1) 炭化炉

5.2 項に従って調整された原料を用い、Fig. 5A-1-3 に示す平型炭化炉による炭化を行った。Table 5A-1-4 にその仕様を示した。

Fig. 5A-1-3 CARBONIZATION FURNACE

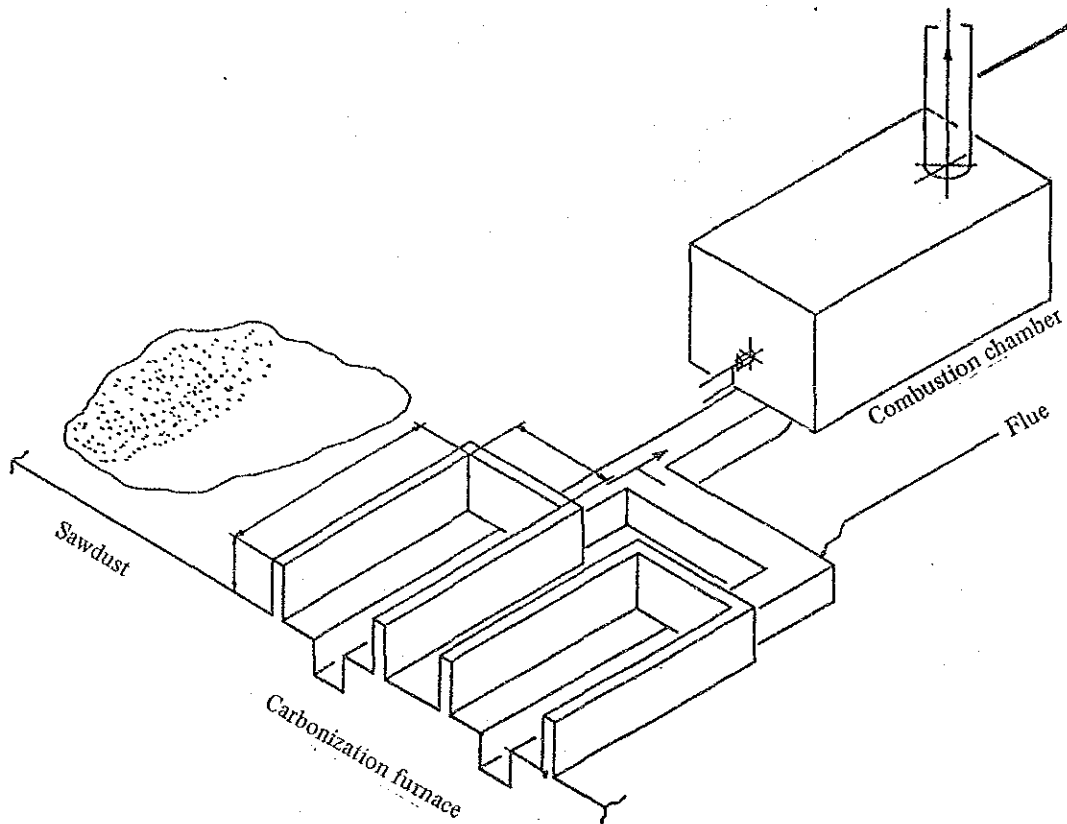


Table 5A-1-4 SPECIFICATION

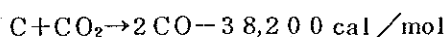
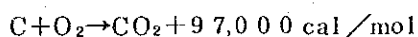
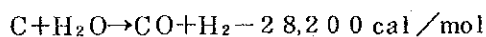
Type	Open hearth carbonization furnace, Natural downward ventilation, Self-carbonization, Batch system
Capacity (by two furnaces)	Raw materials: Sawdust 400–500 kg/day Products: Sawdust char 100–125 kg/day
Carbonization time	3–6 days per cycle
Size	1,800W x 2,700L x 600H (x 2 sets)
Material	Ohya stone (TUFF)
Attachment	After burner and furnace, Temperature recorder

2) 平型炭化炉の操作方法

炭化炉底面のステンレス金網(2メッシュ)に層高10 cmにヤシガラ炭を敷く。次いでおが屑を2~3 cm敷き詰め、灯油を含浸させ着火する。おが屑が着火し燃焼を開始した後、この上におが屑を層高5~10 cmに敷き詰める。以後、この操作を繰り返す。部分的燃焼を生じないように炭化物層が60 cm前後に達するまでのこの操作を繰り返す。炭化物の取り出しは、先ず表面の未燃のおが屑層を隣接する炉に移す。次に着火表面に水を少量散布して消火する。表面をスコップ等で切り返し、消火、冷却した後炉外に取り出す。計量後ドラム缶等に密閉して保存する。なお工業的には、空気輸送等を用いて炭化物を包装場所まで輸送し、20 kg詰め包装あるいは1 m³コンテナバック包装を行う。

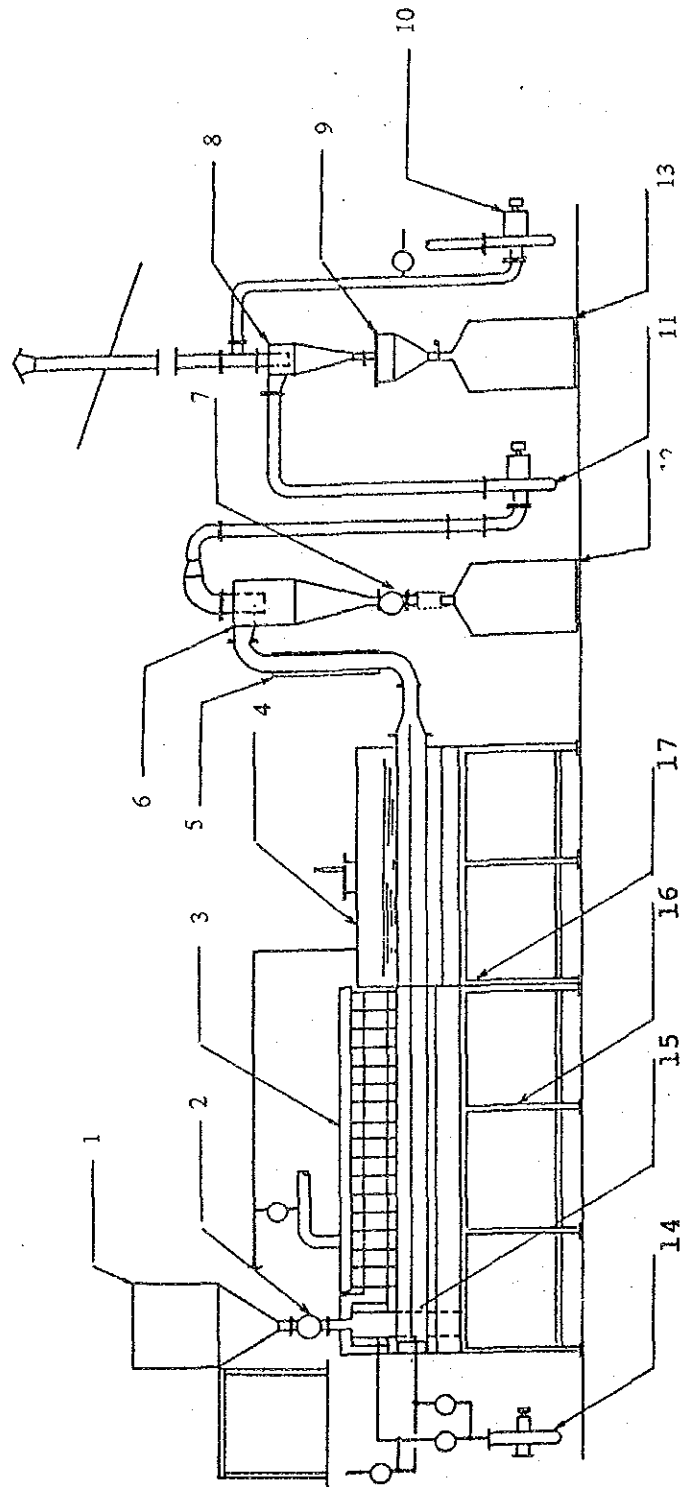
5.3.2 旋回型流動賦活装置

Fig. 5 A-1-4に本実験での旋回型流動賦活装置の概要とTable 5 A-1-5にその仕様を示した。賦活部の反応炉は直径260 mm、長さ3,200 mmであり、水蒸気を用いたガス賦活法により活性化を行う。炭化物と水蒸気の反応は次のように考えられている。



本実験の旋回型流動賦活炉は横型反応炉に多数のノズルを挿入したもので、このノズルを通して反応ガスが導入される。炭化物は反応炉入口部より連続的にスクリーフイダーで供給し、吹込ガス流によって流動化され炉内壁面を旋回する。さらに多数のノズルから吹き込まれる反応(賦活)ガスにより、炭化物粒子は旋回しながら反応炉出口に移動する。本装置は短い反応炉を有効に使い、空気及び蒸気量のコントロールによって賦活を行う。炭化物粒子の炉内での滞留時間等を任意に調整できるため、種々の性能をもつ活性炭の製造が可能である。また、小型炉でありながら量産が可能で、コントロールが容易なことが本炉の特長である。また反応を終えた生成ガスと活性炭は次にボイラーで熱交換によって冷却され、サイクロンによって捕集される。ボイラーより発生する蒸気は賦活反応に用いられるほか、乾燥等の熱源としても利用可能である。

Fig. 5A-1-4 SCHEMATIC DIAGRAM OF CIRCULAR FLUIDIZING BED ACTIVATION FURNACE



- | | |
|-----------------|------------------|
| 1. Hopper | 7. Rotary valve |
| 2. Screw feeder | 8. Cyclone |
| 3. Header | 9. Storage tank |
| 4. Boiler | 10. Blower (Air) |
| 5. Condenser | 11. Blower |
| 6. Cyclone | 12, 13. Vessel |

**Table 5A-1-5 SPECIFICATIONS OF CIRCULAR FLUIDIZING BED
ACTIVATION FURNACE (Pat. No. 1970-5646)**

Type: Spontaneous combustion type steam activation furnace

Activation furnace dimensions:	3,600(L) x 800(W) x 800(H) mm
Quantity of sawdust char processed	15-20 kg/hr
Quantity of product	3-5 kg/hr
Quantity of activation gas	
Air	60 kg/hr
Steam	30 kg/hr
Circulation gas	100 kg/hr

Ancillary equipment:

Boiler	Smoke tube type waste heat boiler 2,000(L) x 700 ϕ mm Evaporation capacity 50 kg/hr
Cyclone	2 units: 250 ϕ mm, 380 ϕ mm
Blower	3 units: 3.7 kW, 0.4 kW, 0.4 kW
Supply of raw material	
Hopper	0.4 m ³
Variable screw feeder	0.75 kW

5.3.3 粉 碎

各賦活物はハンマー式サンプルミルKⅢ-I式(不二パウダル製)により粒径200
~300メッシュに粉碎した。Table 5A-1-6にその仕様を示した。

Table 5A-1-6 SPECIFICATIONS OF HAMMER TYPE SAMPLE MILL

Mill size:	400L x 400W x 600H
Weight:	40 kg
Type:	Rotary hammer mill
Power requirement:	0.75 kW
Accessories:	Material feed screw (manual) Bag filter for product recovery

5.3.4 精製

5.3.3項に従って粉砕された活性炭に1N塩酸10倍量を加え、24時間攪拌した後遠心脱水器を用いて滷液のpHが中性になるまで洗浄・脱水し、取り出して乾燥を行った。Table 5A-1-7に各装置の仕様を示した。

Table 5A-1-7 SPECIFICATIONS OF CENTRIFUGAL SEPARATOR

Washing tank	Capacity 8 liters, made of PVC
Mixer	50 to 1,300 rpm (Variable) Max. torque 5 kg/cm
Centrifugal separator	Basket size 150φ x 80(H) mm 3,000 rpm, with 0.8-liter cloth filter bag
Dryer	110°C±5°C

なお、上記洗浄条件以外に各活性炭規格試験法に準じた溶出条件で試験を行い、洗浄条件の比較を行った。

5.3.5 分析方法

活性炭の分析は公定試験法によって行った。原料木材、炭化物についても同様に活性炭公定試験法を準用した。公定試験法は、日本工業規格JISK-1470粉末活性炭分析法、JISK-1474粒状活性炭試験法、日本薬局方(第10回改正)薬用炭試験法、食品添加物公定書活性炭、及び日本水道協会規格JWWAK-113水道用粉末活性炭試験方法を用いた。また、このほかに北海道工業開発試験所法、北越炭素工業株式会社法等もあわせて用いた。次にその概要を示す。

1) 吸着性能試験

液相における特定成分の吸着量あるいは窒素ガス吸着による表面積を求め、吸着性能の評価を行った。

- i) メチレンブルー脱色力 (ml/g) JIS K1470
- ii) メチレンブルー吸着力 (規格適合) 日本薬局方
- iii) よう素吸着性能 (mg/g) JIS K1474
- iv) ABS吸着試験 (ABS価) JWVA K113
- v) 内部表面積測定試験 (m²/g) 流通法N₂-BET法
(島津製作所製ADS-1B型)

2) 物性試験

i) 充てん密度	(g/ml)	JIS K-1474
ii) 粒 度	(%)	JIS K-1474
iii) ふるい残分	(%)	JWWA K-113
iv) 工業分析		JISM8812

3) 純度試験

i) 乾燥減量(水分)	(%)	JIS K-1470
ii) 強熱残分(灰分)	(%)	JIS K-1470
iii) 揮発分	(%)	JISM8812, 北越法
iv) 塩化物	(%)	JIS K-1470
v) 鉄	(%)	"
vi) pH		"
vii) 水溶性物質	(%)	電気伝導度塩類換算
viii) ヒ 素	(ppm)	JWWA K113
ix) 重金属	(ppm)	

JIS K1470, JWWA K113 溶出液及び灰化溶解液等を原子吸光光度法により定量した。(島津製作所 AA-630-12型)

4) 熱重量分析 熱重量測定装置による。(島津製作所 DT-30型)

5) ガス分析 TCDガスクロマトグラフ法(島津製作所製

GC8APT型)

(注) JWWA: 日本水道協会法, JIS: 日本工業規格, 日本薬局方: 第10改正日本薬局方(薬用炭)

5.4 試験結果と考案

5.4.1 原料の性状

Table 5 A-1-8に各原料の分析結果を示した。また, Table 5 A-1-9には Davao Saw Dust 工業分析値及び元素分析値を示した。

**Table 5A-1-8 PROPERTIES OF RAW MATERIALS
EMPLOYED IN THE TEST STUDY**

Sample Name	% Moisture (as rec'd)	Dry Basis			Dp, mm	ρ_B (g/cc)
		% VCM	% Ash	% FC		
Davao sawdust	38.35	75.70	0.80	23.50	0.60	0.301
IDC sawdust	33.74	82.40	0.50	17.10	0.35	0.359
EA sawdust	18.95	85.74	1.46	12.80	0.65	0.262
Davao white lauan	10.34	86.97	0.76	12.25	1.05	0.240
EA red lauan	13.0	83.65	1.90	14.45	0.40	0.266
Apitong	43.56	85.10	2.60	12.30	1.20	0.336
Falcata	12.35	83.55	1.05	15.40	0.82	0.157
Kakauate	29.0	84.51	1.41	14.08	0.76	0.293
Ipil-ipil	8.40	87.90	1.20	10.90	2.35	0.253
Coir dust	86.0	85.71	3.57	10.71	—	—

Note: VCM: Volatile Combustible Matter
 FC: Fixed Carbon
 Dp: Average Particle Size
 ρ_B : Bulk Density

Table 5A-1-9 ANALYSIS OF DAVAO SAWDUST

Technical Analysis:	
Moisture content (%)	3.83
Ash content (%)	0.3
Volatile matter (%)	80.07
Fixed carbon content (%)	15.80
Calorific value (kcal/kg)	4,650
Element Analysis:	
C (%)	51.57
H (%)	5.88
O (%)	35.90
S (%)	0.03

5.4.2 原料の粉砕

おが屑として入手不可能な樹種あるいは、他樹種の混合しないおが屑の炭化試験を行うため、5.2.1項の粉砕機により粉砕を行った。本機は小型機であるため原木はあらかじめ厚さ25mm以下、幅75mm以下に切断して用いた。また樹皮はスクリーンの目づまりを起こすためこれも取り除いた。粒度の調整は粉砕機のライナー及びエッジのクリアランスによって行った。試験ではこのクリアランスは1mmが適当であった。Table 5A-1-10に運転例及び粉砕物の粒度分布を示した。

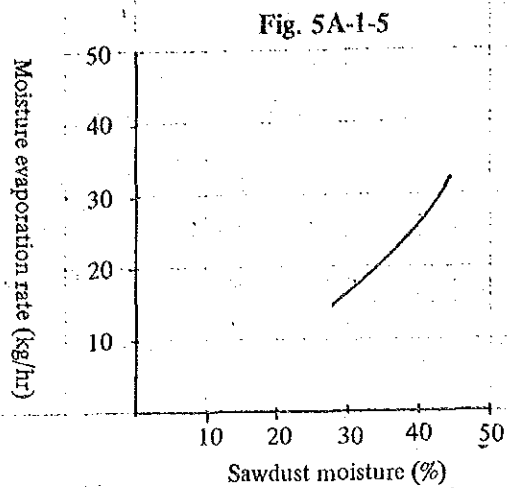
Table 5A-1-10 CRUSHING CONDITIONS

Kinds of Woods	White Lauan	Falcata
Load current (A)	29	25
Crushing capacity (m ³ /hr)	0.6	0.8
Particle size distribution (%):		
under 10 mesh	5.7	23.0
10-20 mesh	50.3	47.7
20-42 mesh	40.0	27.3
over 42 mesh	4.0	2.0

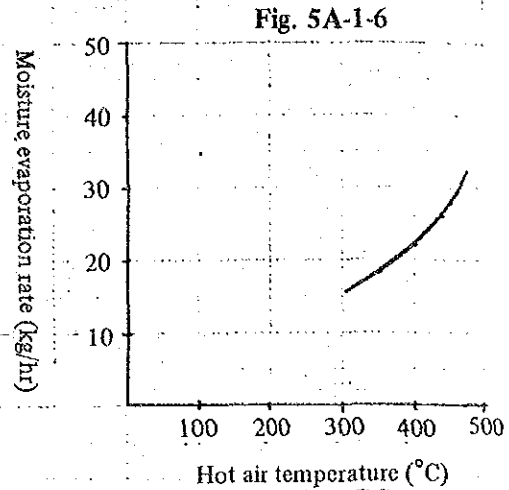
5.4.3 原料の乾燥

1) 気流乾燥

Davao Saw Dust 及び IDC Saw Dust の乾燥試験を5.2.2, 1)に示した気流乾燥機により行った。Fig. 5A-1-5におが屑水分と水分蒸発量の関係を、またFig. 5A-1-6には入口熱風温度と水分蒸発量についての関係を示す。Table 5A-1-11には運転データの一例を示した。



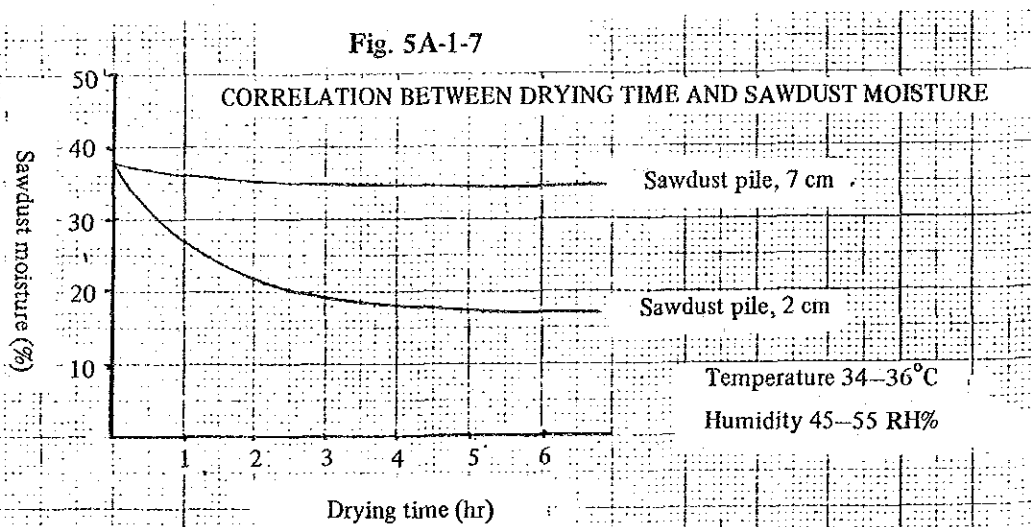
Davao sawdust
 Hot air temperature: 400°C
 Sawdust supply rate: 70 kg/hr

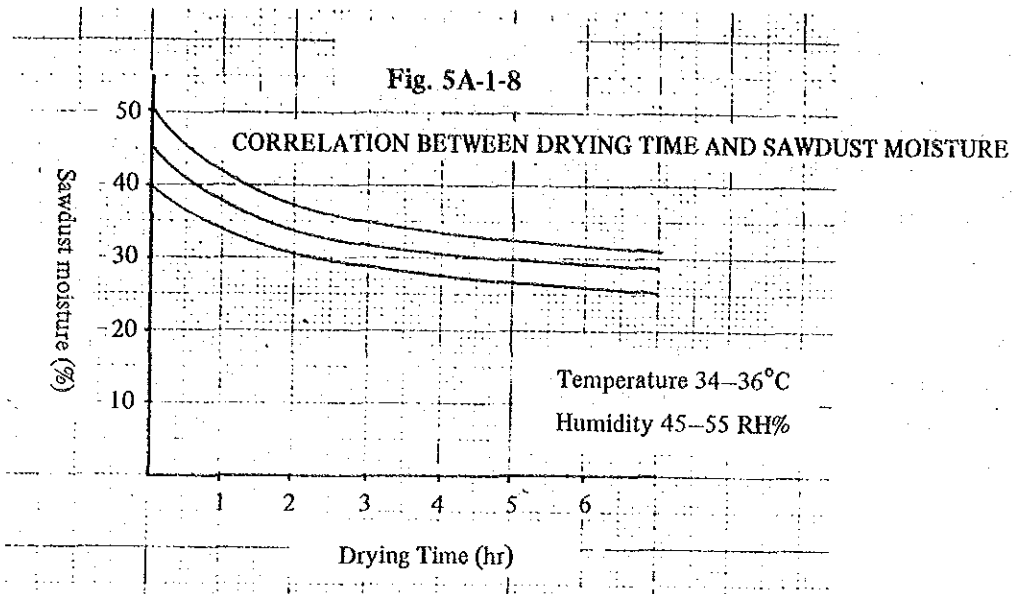


Davao sawdust
 Sawdust moisture: 36%
 Sawdust supply rate: 80 kg/hr

2) 天日乾燥

5.2.2, 2)により Davao Saw Dust の天日乾燥試験を行った。Fig.5 A-1-7 に、静置したおが屑の乾燥時間とおが屑中の残存水分の関係を示した。おが屑層高 7 cm では乾燥時間 1~6 時間の場合ほとんど乾燥せず、これに比較しておが屑層高 2 cm では乾燥時間 3.5 時間までは直線的に減少し 6 時間以降ではほぼ一定となり、初期水分値の約 50%まで減少することがわかった。次に Fig.5 A-1-8 にはおが屑水分量 40, 45, 50%での乾燥時間とおが屑中の残存水分量の関係を示した。またおが屑の層高は、4 cm とし、1 時間ごとにおが屑層を混合して乾燥を行った。この場合も上に述べたと同じように乾燥時間 6 時間で水分の減少率はほぼ一定となった。





以上の結果によれば、天日乾燥はおが屑を4~5 cm層高に広げ、1時間ごとに攪拌・混合し、乾燥時間は3~4時間として1日2回入れ替えると最も効果的である。この場合、水分40%のおが屑を水分30%に乾燥すると1m²当り6.7kgのおが屑が乾燥できる。従って本実験で使用した炭化炉2基分のおが屑を乾燥するには87m²の面積を要するが、この乾燥方法は、炭化速度の改善のため、特に著しく湿潤したおが屑の乾燥には有効であることがわかった。

5.4.4 炭化物の製造及びその性状

1) 炭化物の性状

5.3.1に示した平炉型炭化装置を用い、5.2によって調整された各種原料について炭化試験を行った。Table 5A-1-12にDavao Saw Dust 炭化物及び日本産木材(スギ、ヒノキ材混合)炭化物の工業分析値ならびに元素分析値を示した。

Table 5A-1-12には各種原料より得られた炭化物の工業分析値を、Table 5A-1-13には炭化炉運転データの1例を示した。またTable 5A-1-14にはDavao Saw Dust と日本産木材(スギ、ヒノキの混合物)からの炭化物の工業分析値及び元素分析値を参考までに示した。

2) 炭化反応と炭化炉内の温度分布及び炭化温度の経時変化

おが屑の炭化反応は、100℃付近で付着水分の脱水が生じる。温度の上昇とともにセルロース、リグニンの分解により軽沸点成分の炭化水素、CO、CO₂、H₂O等が発生する。炭化温度が上昇すると高沸点の揮発成分(炭化水素)の重縮合が複雑に生じ炭化物が形成される。

Table 5A-1-12 PROPERTIES OF CARBONIZED RAW MATERIALS
(Average Data)

Sample Name	% Moisture (as discharged)	Dry Basis			Dp, mm	ρ_B (g/cc)
		% VCM	% Ash	% FC		
Davao sawdust	7.65	30.30	3.10	66.60	0.35	0.175
IDC sawdust	4.66	27.10	3.92	68.98	0.24	0.196
EA sawdust	6.66	31.60	5.10	63.30	0.46	0.199
EA red lauan	3.00	30.60	5.00	64.40	0.64	0.221
Ipil-ipil	1.37	21.85	5.8	72.3	0.60	0.228
Falcata	5.24	20.42	4.78	74.82	1.35	0.399
Japan sawdust	10.0	35.0	0.8-1	64.20		0.15

Table 5A-1-13 SUMMARIZED RESULTS AND DATA ON THE CARBONIZATION OF RAW MATERIALS

Raw Material	M_F	F	θ	P	Yield	Rate
	(%)	(kg) _{DB}	(days)	(kg)	(%) _{DB}	(kg/day) _{DB}
Davao sawdust:						
I (Ave. of 4 runs)	38.2	590	3.2	270	42	84.4
II (Ave. of 2 runs)	39.0	1,223	5.75	270	18	38.3
IDC sawdust:						
I (Ave. of 2 runs)	39.0	782	4.3	222	27	51.6
II (Ave. of 4 runs)	36.5	1,246	6.75	186	15	27.6
EA sawdust (Ave. of 4 runs)	22.0	870	2.5	320	35.4	128
Davao white lauan	12.0	1,227.3	3.0	380	29.0	127
Red lauan (Ave. of 2 runs)	40	601	2.8	234	36.7	83.6
Ipil-ipil	8.45	424	3.0	88.3	20	29.4
Falcata	12.2	78	2.83	31	32	11

Note: M_F — Moisture of raw material
 F — Raw material charged
 θ — Carbonization cycle
 P — Charcoal product as obtained
 DB — Dry Basis

Table 5A-1-14

	Davao sawdust char	Japanese sawdust char
Technical analysis:		
Moisture (%)	13.03	19.35
Ash content (%)	1.91	0.67
Volatile matter (%)	20.70	35.72
Fixed carbon (%)	64.16	44.86
Calorific value (kcal/kg)	6,680	5,600
Element analysis:		
C (%)	78.01	74.37
H (%)	2.97	3.29
O (%)	13.95	16.93
S (%)	0.05	0.02

本調査で用いた平炉では300℃前後で炭化される。この温度は熱天秤などで求められる。おが屑の窒素気流中で発生する低分子物と空気中の酸素が反応し、その酸化熱により維持される。Fig. 5A-1-9に炭化炉内の底面及び底面から13cm及び28cmの面における温度分布を示した。温度は290℃~330℃に分布しているが、これは炭化層の通気抵抗が異なるため空気の流通量に差を生じて燃焼温度の差となって現われたものと考えられる。炭化炉内の温度の経時変化をFig. 5A-1-10に示した。炭化温度は全炭化期間を通じて約300℃前後にある。炭化終了の直前に温度が上昇するのは、炭化層表面の未炭化のおが屑を生成炭化物と混和させることにより表面部が燃焼するためである。

Fig. 5A-1-9 TEMPERATURE DISTRIBUTION ON THE CARBONIZATION FURNACE

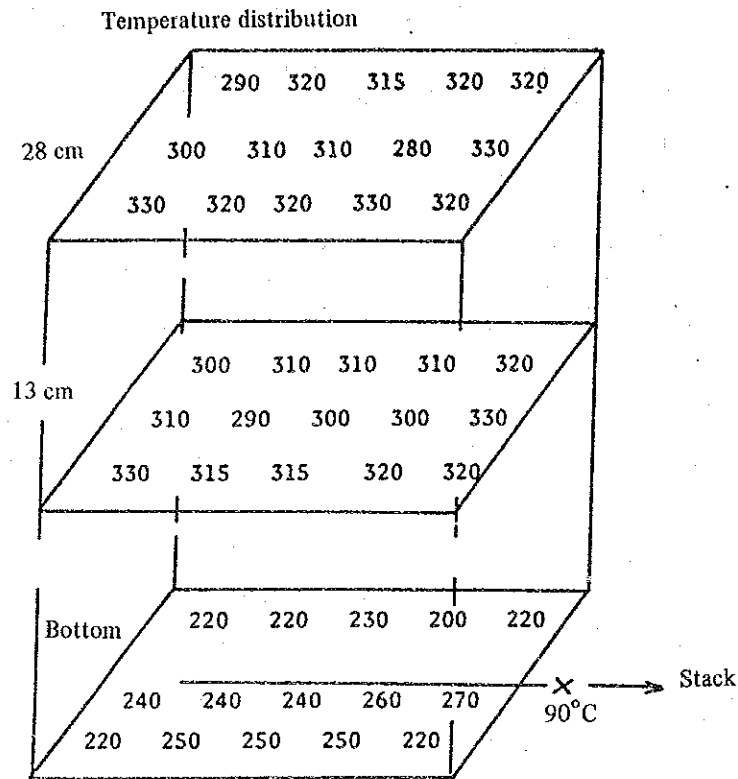
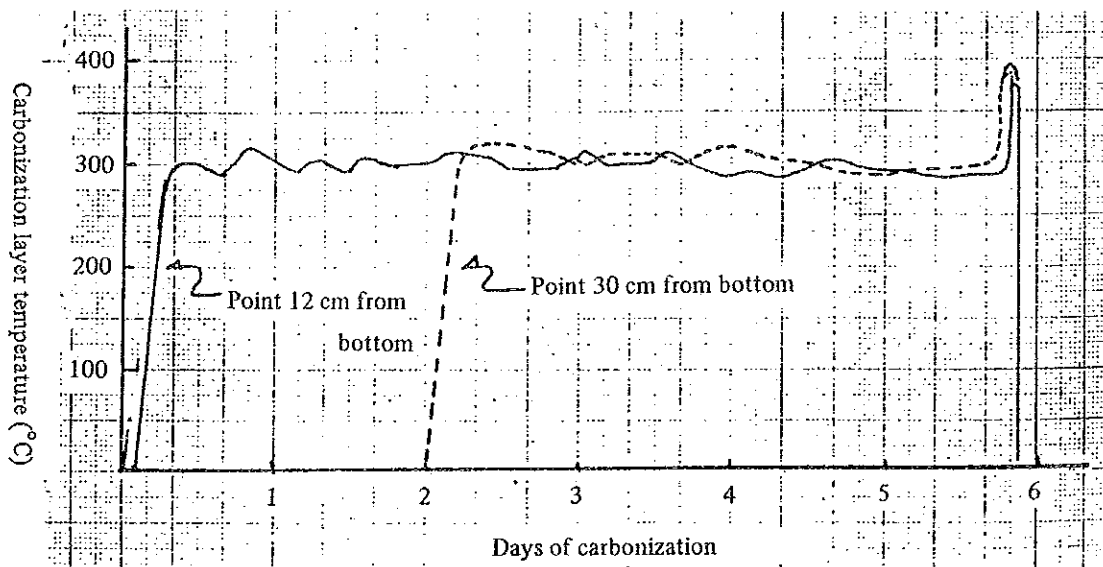


Fig. 5A-1-10 CHANGES IN CARBONIZATION LAYER TEMPERATURE WITH LAPSE OF TIME

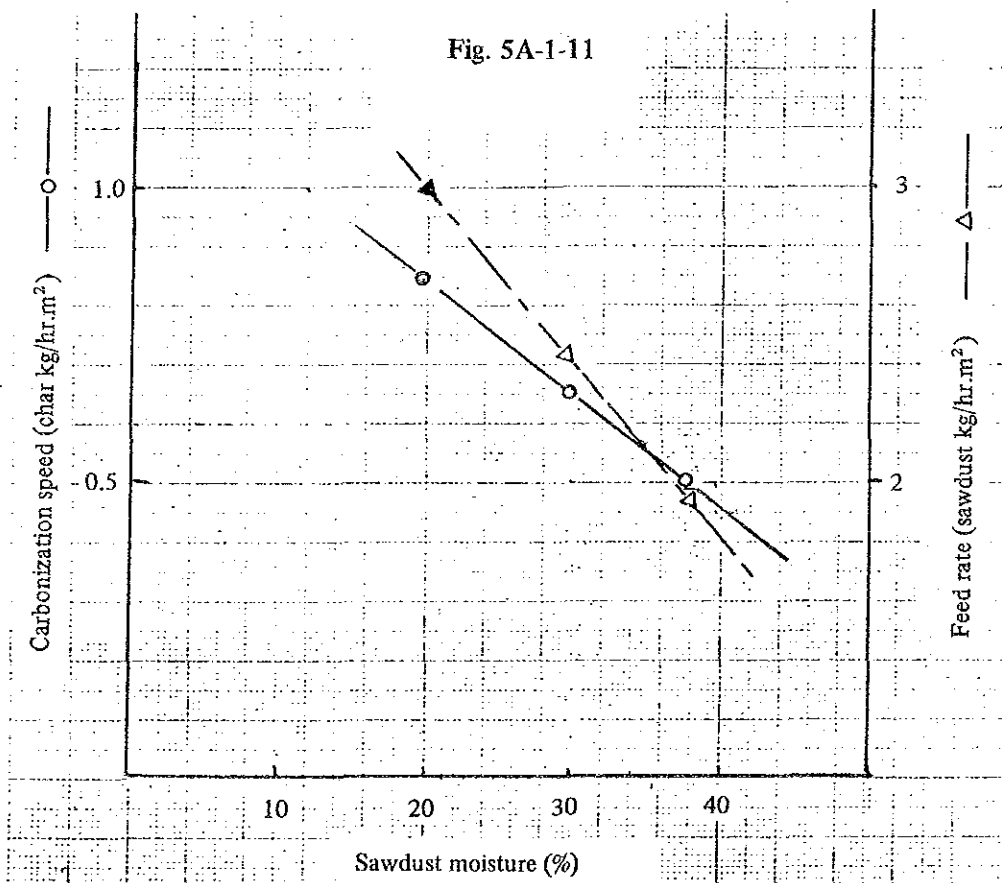


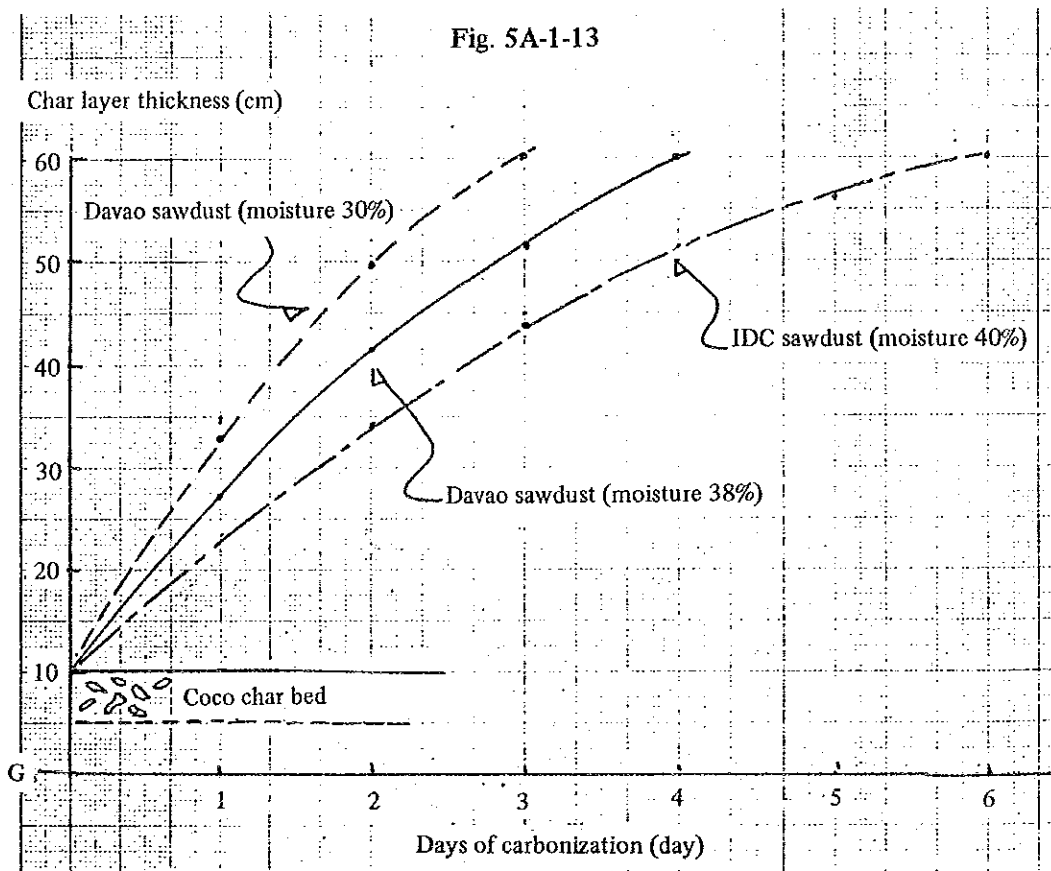
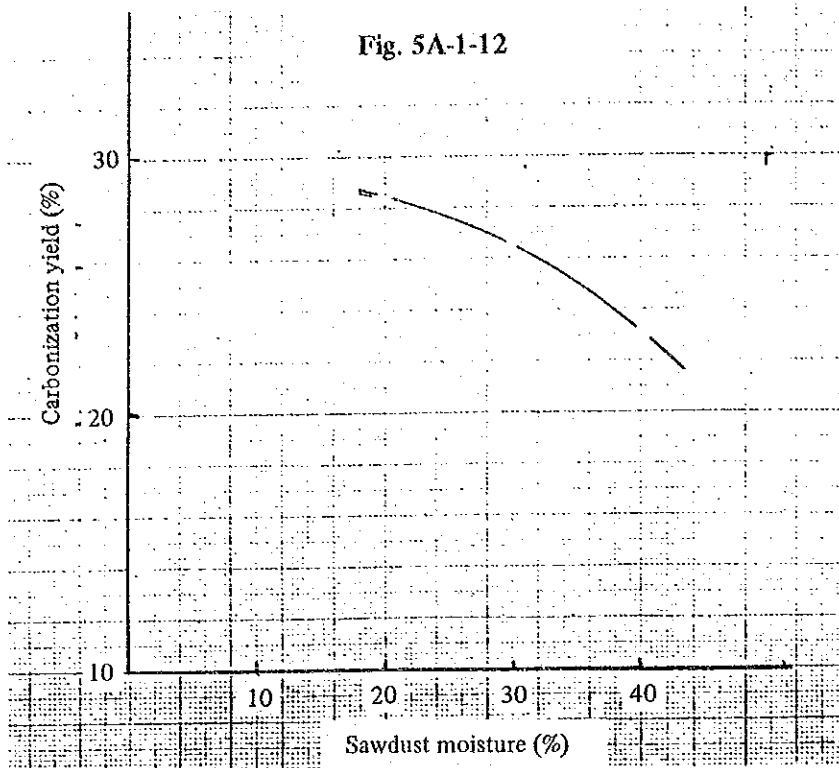
5.4.5 炭化条件と炭化収率

1) 炭化速度と収率

おが屑の炭化速度はおが屑中の水分の影響を受ける。これは炭化時に発生する熱量と水分の蒸発に伴う熱の消失を受けるため、熱効率を100%と仮定した場合、水分40%のおが屑166.6 kg(乾物換算100 kg)を乾燥するためには、炭化物6.5 kgの燃焼に相当する熱量が必要である。同じく、水分30%の場合には炭化物4.2 kgが必要である。これは炭化物の収率がそれぞれ6.5%または4.2%低下することを表わす。また、炭化時におけるおが屑中の水分の蒸発時間の増加は炭化時間の増加となる。Fig. 5A-1-11におが屑中の水分量とおが屑供給速度(kg/Hr・m²)及びおが屑中の水分量と炭化速度(kg/Hr・m²)の関係を示した。また、Fig. 5A-1-12にはおが屑中の水分量と収量についての関係を示した。製材所より入手したおが屑の水分量は35~38%であり、このとき、炭化炉1m²あたりの炭化速度は0.45~0.55 kg/Hr・m²であった。また収率は24~25%であった。

次にFig. 5A-1-13には炭化物の生成量を炭化物の生成した層の厚さ、すなわち炭層をcmで表わしたときの経時変化を示した。炭化日数の増加に従い、炭層の増加は平衡に近くなる。従って炭化炉の炭化効率を高めるためには3日~4日で炭化を行う必要がある。





おが屑の物性のうち、上記のほか炭化速度に影響を与える因子としておが屑の粒径が挙げられる。粒径が小さくなると炭化層の通気抵抗が増加し炭化速度が低下する。

炭層の通気抵抗を減少するために IDC Saw Dust にカンナ屑を容量比 6 分の 1、重量比 15 分の 1 混合したところ、炭化速度は混合しないおが屑に比べ 1.5 倍の増加が見られた。

通気量は煙突の高さ及び煙突の内径と外気との温度差で決まる。炭化時の排煙を燃焼するアフターバーナーを停止すると、通常 4 日で炭化が完了するものが 7 日を要したこともある。しかし、これはこの炭化炉が実験用の小型炉のためダクト等よりの大きい熱放散も原因のひとつであり、実用炉については、このような大きい影響はほとんどない。

2) 熱収支と収率

炭化炉の熱収支は、炉の放熱あるいは発生ガスの正確な分析が困難であるため大略の推定を行った。

上記の熱収支は、水分 40% のおが屑乾物換算 100 kg を炭化し、炭化物の収量が 25% となった時の熱収支を示す。上記の熱収支は Table 5A-1-9 及び Table 5A-1-14 の工業分析値に記されているおが屑の熱量 4,650 kcal/kg と素灰の熱量 6600 kcal/kg を基に計算した。また熱重量分析の 300 ~ 350°C 付近の資料を参考とした。炭化時の炭の収量を多くするには Table 5A-1-15 の炭化物の燃焼を減らす必要がある。

そこで、炭化物の燃焼カロリーがどのように分配されているか調べた。Table 5A-1-15 より炭の燃焼は 118×10^3 kcal である。これは炭化物 17.8 kg に相当する。

Table 5A-1-15

Heat input			Heat output		
Item	10 ³ kcal	%	Item	10 ³ kcal	%
Combustion heat of 100 kg of char	465	100	Vaporized moisture	43	9.2
			Distilled gas	139	29.9
			Char combustion	118	25.4
			Ash	165	35.5

Heat input			Heat output		
Item	10 ³ kcal	%	Item	10 ³ kcal	%
Combustion heat of 17.8 kg of char	118	100	Vaporization of moisture	43	36.5
			Temperature rise of sawdust	13	11.0
			Sensible heat of exhaust gas	30	25.4
			Heat deprived by char	2	1.7
			Radiant heat of furnace	30	25.4

この結果より、炭化収量に影響を与える因子は、おが屑の付着水分と炉の熱放散が大きいことがわかる。炉の熱放散は、炭化時間が長いと大きくなるので、炭化時間を短くして、水分の少ないおが屑を使うことが炭化物収量の増加をもたらす。

5.4.6 原料の熱重量分析

Table 5 A - 1 - 1 6 に用いた樹種名を示した。

Table 5A-1-16

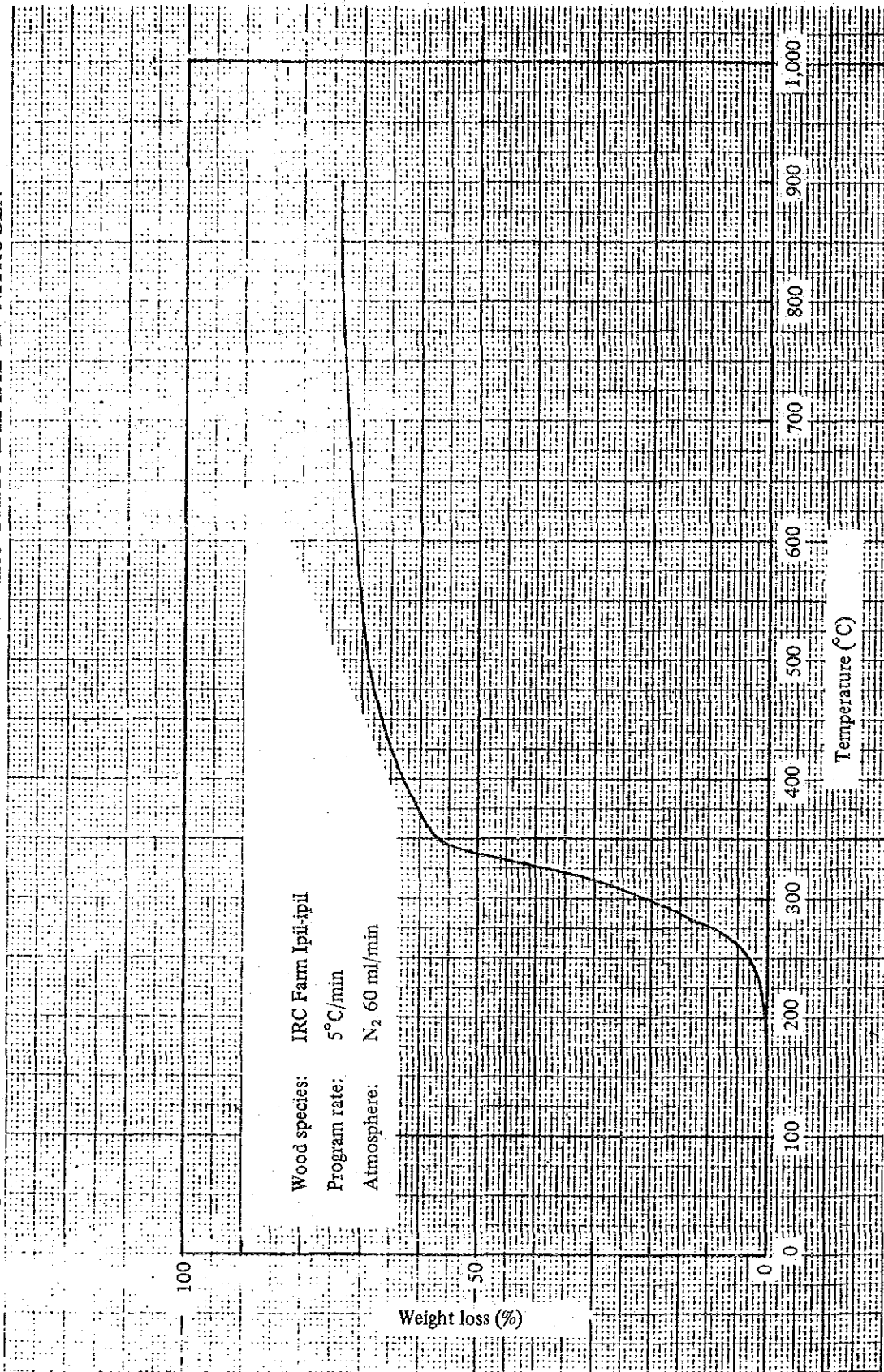
Ipil-ipil
Apitong
Falcata
Davao sawdust
IDC sawdust
EA sawdust
Kakauate
EA red lauan
Davao white lauan
Japanese cedar
Japanese cypress

熱重量測定は、加熱時の反応による試料の重量変化を連続的に測定する方法で、重量変化の開始・終了温度や重量変化量を知ることがきる。

この方法によって炭化炉操業の最適条件設定の目安となる炭化温度と炭化物収率の類推を行うことができる。Table 5 A - 1 - 1 6 に測定した試料名を示した。

一例として、窒素雰囲気における Ipil-ipil の熱重量分析曲線を Fig. 5 A - 1 - 1 4 に示した。横軸は温度、縦軸は各温度に対する重量減少率(%)を示している。

Fig. 5A-1-14 THERMAL DECOMPOSITION REACTION OF IRC FARM IPIL-IPIL IN NITROGEN



木材の約95%はセルロース、ヘミセルロース、リグニンからなっており、これらの3成分の分解反応は、まず初めにヘミセルロースが分解する。その始まりは180℃位で、次にリグニンの一部が300℃程度で分解が始まり、セルロースは275℃で激しく分解し、最後にリグニンの未反応部分が約350℃位で分解することが知られている。本プロジェクトで取り扱ったフィリピン産の木材もおおよそ同様の分解反応を経て、最後は炭化物となる。すなわち、まず180℃位から300℃までの第1の分解反応、続いて500℃位までの第2、第3の分解反応と3段階の反応が起っている。種々の木材の熱分解曲線を整理してTable 5 A-1-17とTable 5 A-1-18に示した。

物質の熱安定性を評価する定性的な目安である活性化エネルギーは分解反応の測定から求めることができる。この場合、昇温速度 $\phi_1, \phi_2 \dots \phi_n$ でその時の各温度 T_1, T_2, T_n での重量変化量、すなわち各温度に対する木材の構成成分の重量変化量を測定し、各温度において重量変化率が等しくなったとすると、

$$\log \phi_1 + 0.4567 \frac{\Delta E}{RT_1} = \log \phi_2 + 0.4567 \frac{\Delta E}{RT_2} = \dots \dots \log \phi_n + 0.4567 \frac{\Delta E}{RT_n}$$

が成立する。したがって昇温速度の常用対数を縦軸に、絶対温度の逆数を横軸にとれば、

重量変化率が等しくなる点では直線関係が得られ、その直線の傾きが $-0.4567 \frac{\Delta E}{R}$

に等しくなり、これから活性化エネルギーを求めることができる。

木材に見られる3段階の分解反応に対する活性化エネルギーを求めた一例として、Ipil-ipilの場合をFig. 5 A-1-15に他の試料の場合をFig. 5 A-1-16~35に示した。また、他の各種木材の活性化エネルギーの値をTable 5 A-1-19に示した。

これまでの熱分析曲線より得られた結果について定性的考察を次の(a)~(e)に示した。

- (a) 木材の組成成分は大略、水分、揮発分、固定炭素及び灰分に分けられた。
- (b) 可燃揮発分は定性的には大きく分けて、280~300℃にピークポイントがある低分子量成分VCM〔Ⅰ〕と340~360℃にピークポイントがある。VCM〔Ⅱ〕および340~375℃(Unstable)にピークポイントがあるVCM〔Ⅲ〕の3成分からなっており、その割合はおおよそ次の通りであることがわかった。

VCM〔Ⅰ〕	19~25%
VCM〔Ⅱ〕	30~38%
VCM〔Ⅲ〕	10~20%
Total VCM	約70%

Table 5A-1-17 SUMMARIZED RESULTS AND DATA ON THE THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS

Wood species	Chars yield (%) of wood species at various temperature																
	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900		
Davao mixed sawdust	98.7	96.7	83.2	45.8	37.6	33.4	31.3	30.2	28.4	27.5	26.9	26.4	25.8	25.6	25.6		
Davao white lauan	98.8	96.9	85.7	52.5	37.0	33.0	30.4	28.9	27.8	26.9	26.1	25.6	25.3	25.0	24.9		
Quezon City red lauan	98.9	96.9	86.6	56.6	39.2	34.8	32.0	30.2	28.9	28.0	27.3	26.7	26.4	26.2	26.1		
IDC mixed sawdust	98.3	96.3	87.5	60.2	39.3	34.7	31.9	30.1	28.0	27.6	27.0	26.0	25.6	25.6	25.6		
East Asia	98.4	96.6	84.4	56.7	40.3	36.1	33.8	32.1	30.9	30.0	29.3	28.5	28.3	27.8	27.7		
Davao Falcata	98.2	96.5	83.2	49.5	31.6	28.0	25.8	24.4	23.4	22.5	21.9	21.3	21.1	20.8	20.6		
Laguna coir dust	93.8	88.2	72.9	56.0	49.9	45.5	42.2	40.1	38.6	27.5	26.6	36.0	35.9	35.4	35.1		
IRC farm Ipil-ipil	97.0	94.5	76.7	40.9	34.7	31.0	28.6	27.3	26.2	25.6	25.1	24.6	24.2	24.1	24.0		
Apitong	98.9	96.8	85.1	52.2	37.7	33.5	31.1	29.5	28.3	27.7	27.2	26.7	26.4	26.2	26.1		
Molino farm kakaute	98.9	96.6	84.6	56.0	41.3	36.9	33.8	32.0	30.5	29.7	28.5	28.1	27.6	27.4	27.2		
Japanese cedar	98.7	96.9	85.9	53.2	35.1	30.9	28.5	26.9	25.6	24.8	24.1	23.7	23.4	23.1	22.9		
Japanese cypress	99.0	97.2	86.7	52.3	34.8	30.7	28.3	26.9	25.8	25.1	24.4	23.8	23.7	23.7	23.7		

Program rate: 5°C/min

Atmosphere: N₂ 60 ml/min

Dry and ash basis

Table 5A-1-18 SUMMARIZED RESULTS AND DATA ON THE THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS

Wood species	Moisture (%)	VCM* (I)		VCM* (II)		VCM* (III)		Total VCM* (%)**	Fixed carbon (%)**
		(%)**	Peak point temperature (°C)	(%)**	Peak point temperature (°C)	(%)**	Peak point*** temperature (°C)		
Davao mixed sawdust	35.7	20.2	286	36.5	340	13.1	357	69.8	29.4
Davao white lauan	9.9	20.3	290	37.9	345	12.3	367	70.5	28.8
IDC mixed sawdust	36.5	20.8	293	35.3	357	12.8	375	68.9	30.4
East Asia	25.7	24.6	296	29.6	352	12.0	368	66.2	32.6
Davao Falcata	10.0	25.4	295	37.3	351	10.5	367	73.2	25.7
Laguna coir dust	9.0	22.7	306	31.7	348	15.6	374	70.0	28.6
IRC farm Ipil-ibil	10.0	19.3	277	14.4	310	19.8	342	53.5	40.8
Apitong	9.2	26.0	285	30.7	335	13.4	364	70.1	27.5
Molino farm kakauate	8.5	21.1	291	36.0	347	12.9	367	70.0	29.1
Quezon City red lauan	32.0	24.7	302	35.2	358	12.7	372	72.6	26.5
Japanese cedar	34.5	26.4	303	34.1	352	11.9	368	72.4	26.7
Japanese cypress	16.0	19.2	293	35.8	352	13.6	368	68.6	30.7

*: Volatile combustible matter

** : Dry basis

***: Unstable

Fig. 5A-1-15 OZAWA'S PLOT OF IRC FARM IPIL-IPIL DECOMPOSITION

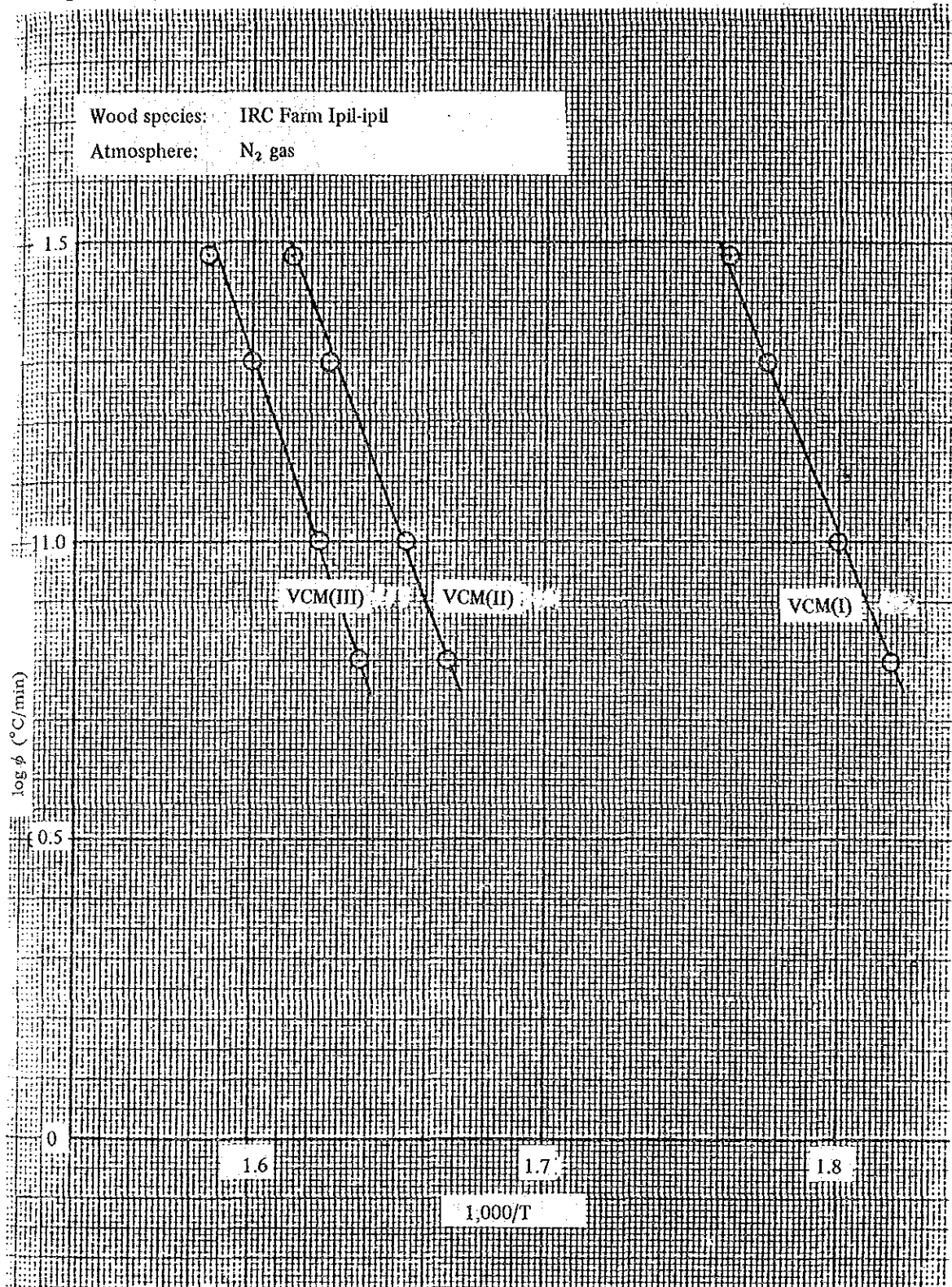


Fig. 5A-1-16 OZAWA'S PLOT OF DAVAO MIXED SAWDUST DECOMPOSITION

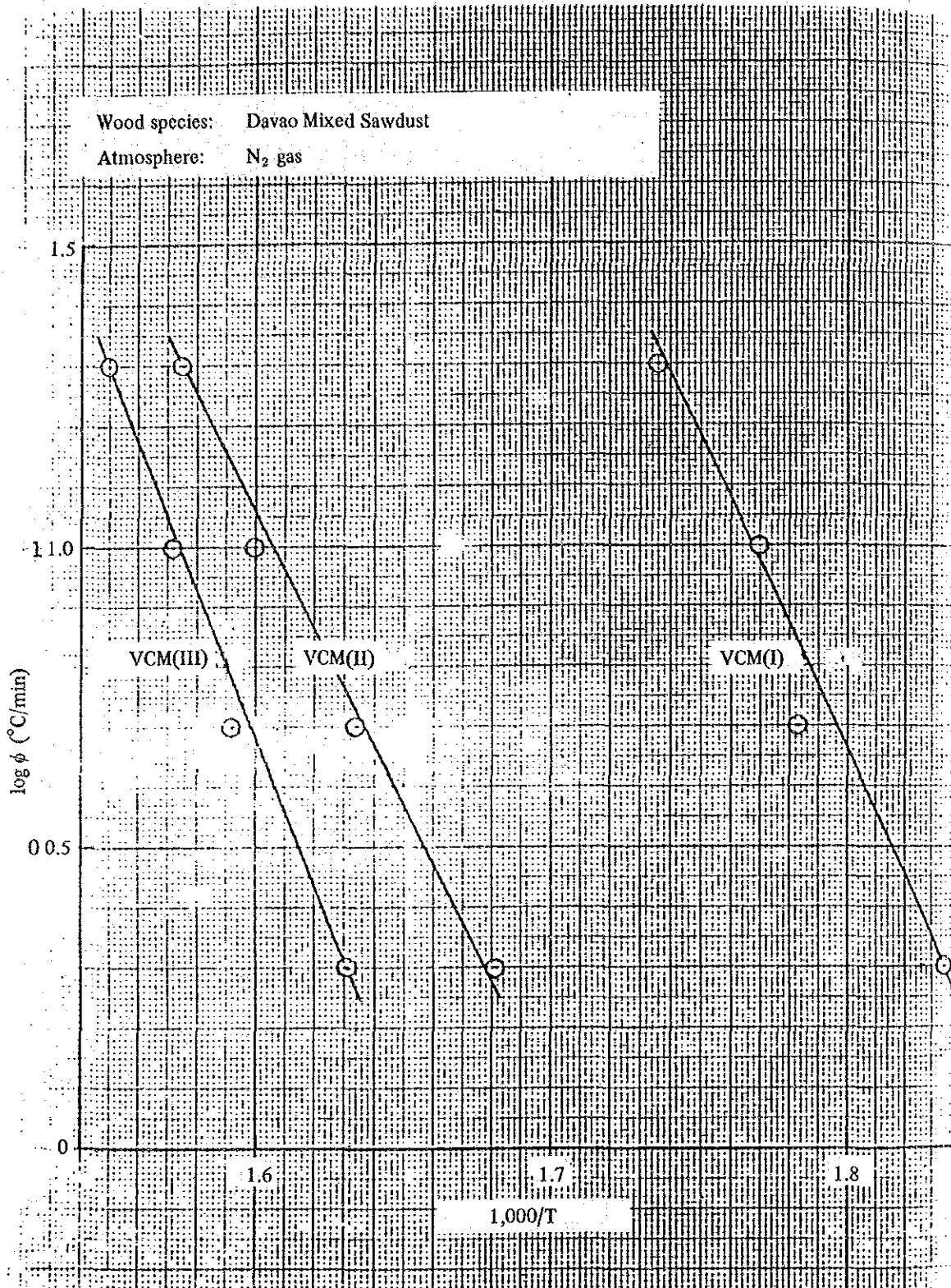


Fig. 5A-1-17 OZAWA'S PLOT OF QUEZON CITY RED LAUAN DECOMPOSITION

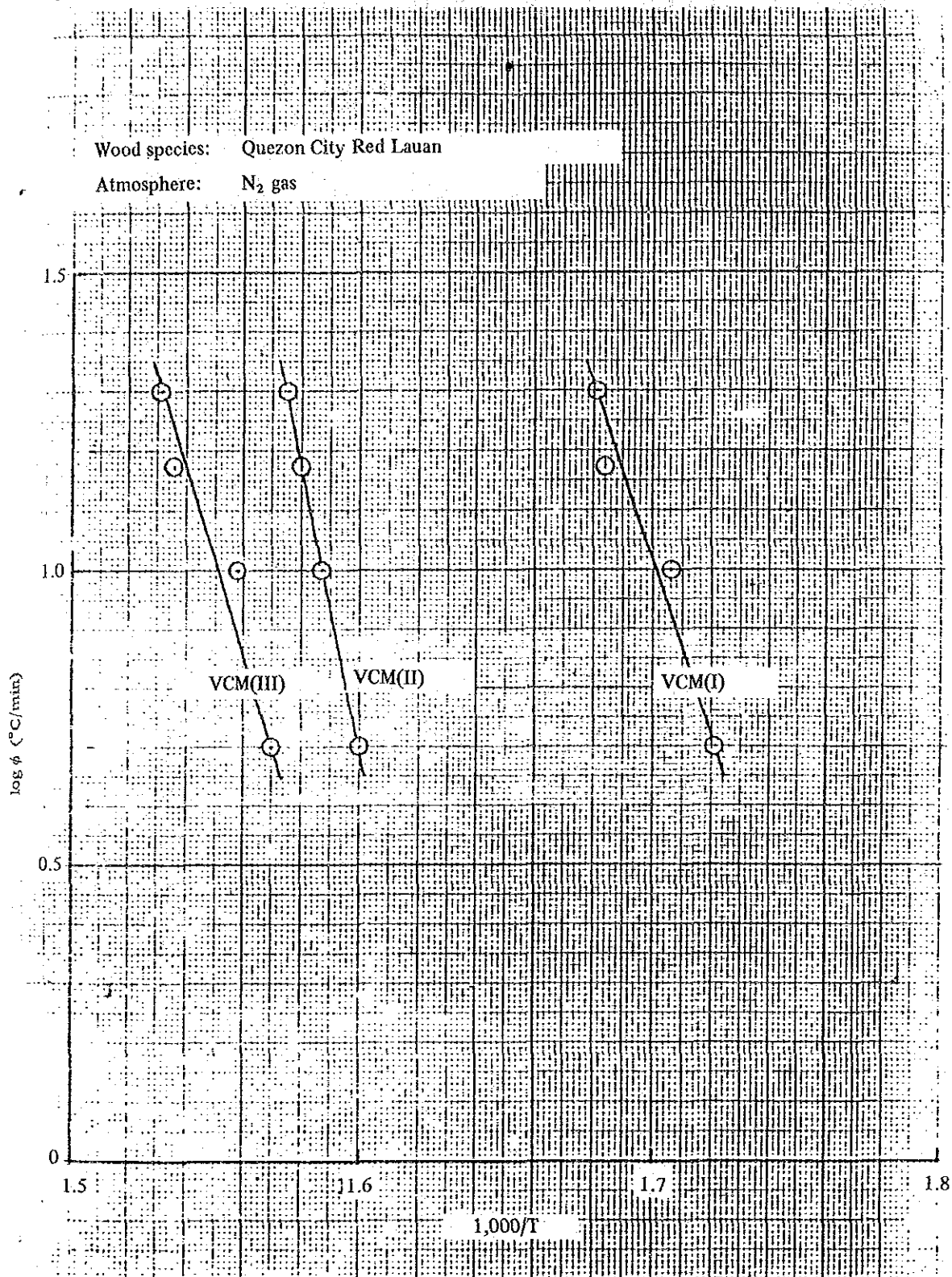


Fig. 5A-1-18 OZAWA'S PLOT OF DAVAO WHITE LAUAN DECOMPOSITION

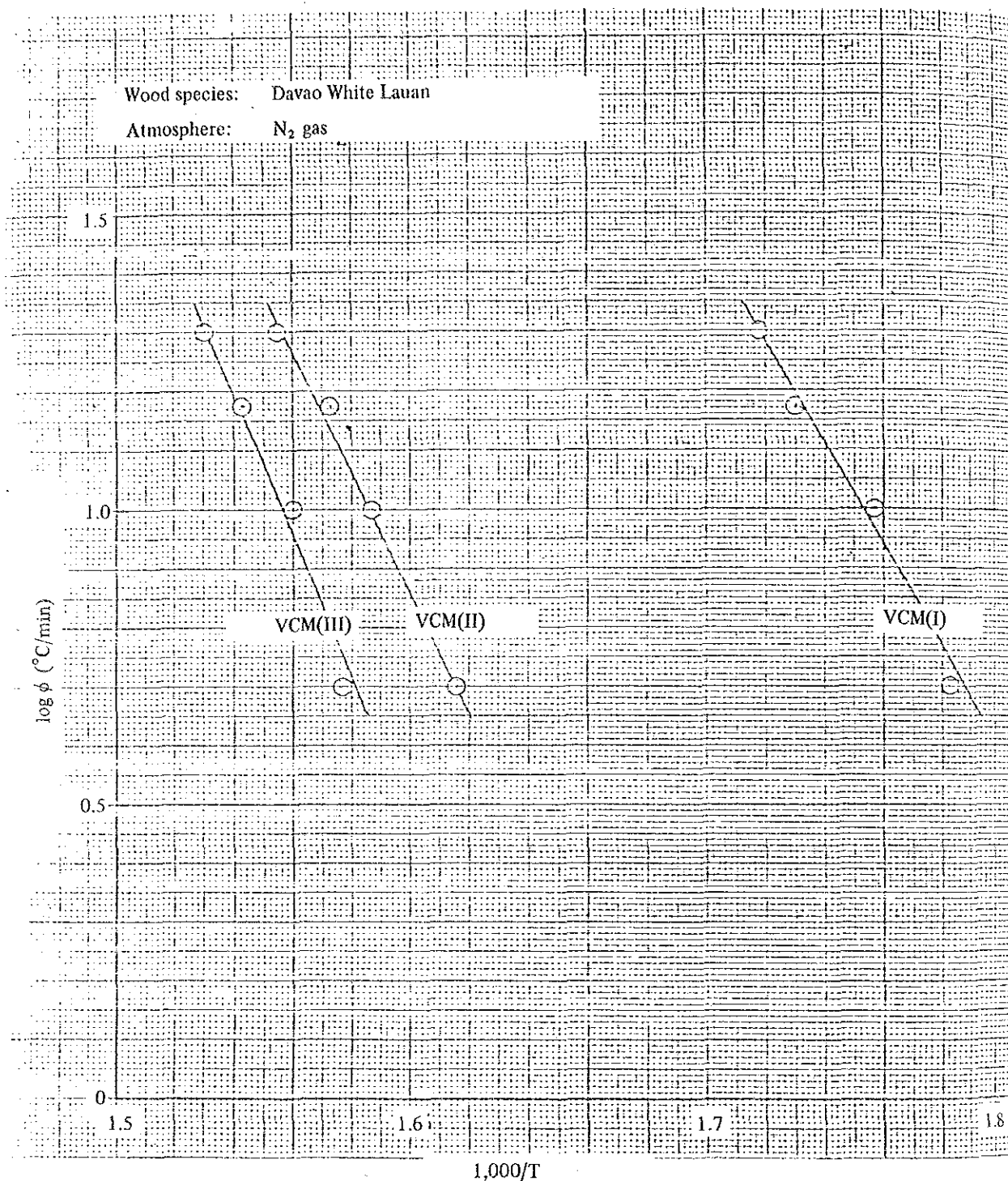


Fig. 5A-1-19 OZAWA'S PLOT OF JAPANESE CEDAR DECOMPOSITION

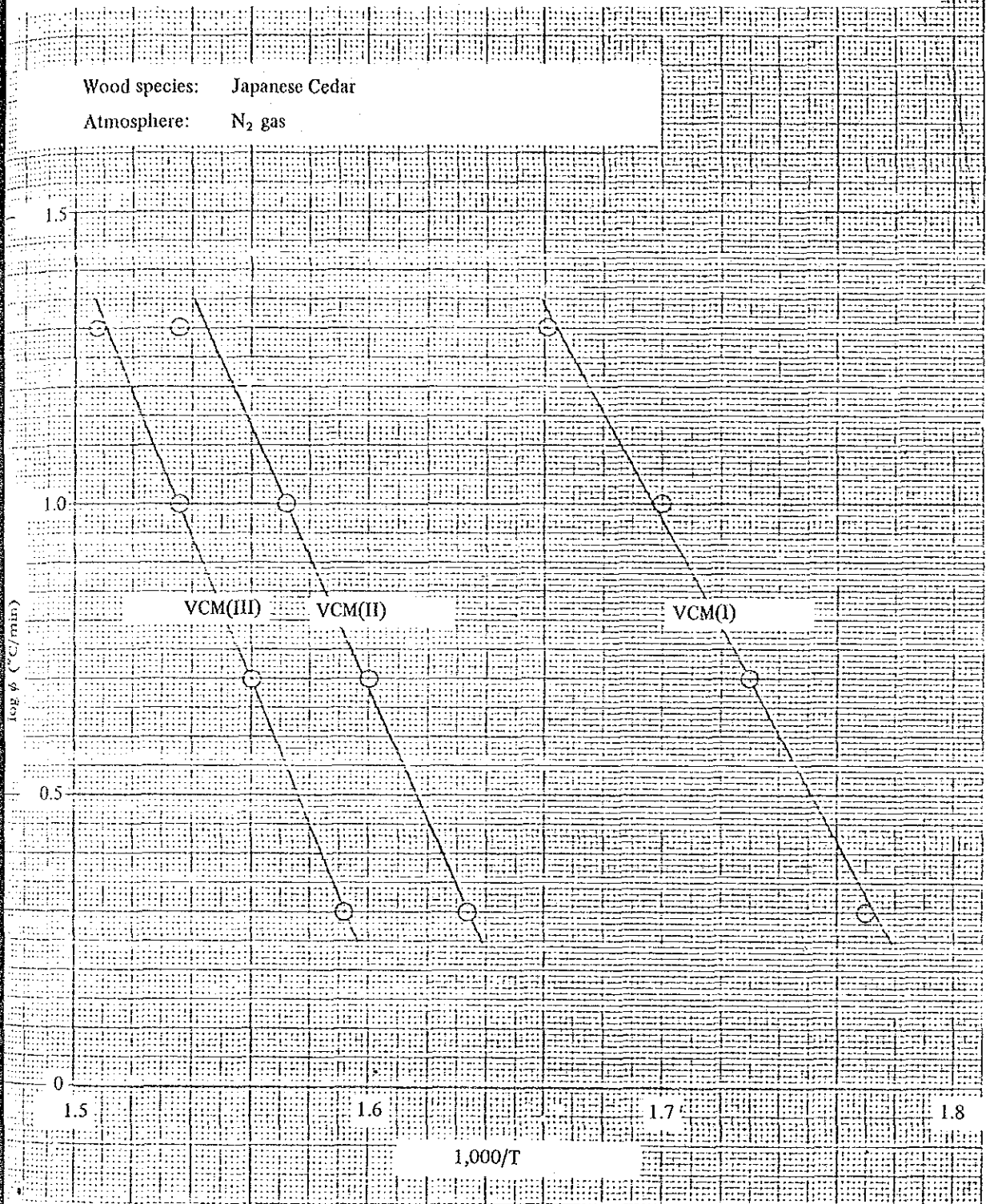


Fig. 5A-1-20 OZAWA'S PLOT OF JAPANESE CYPRESS DECOMPOSITION

Wood species: Japanese Cypress

Atmosphere: N₂ gas

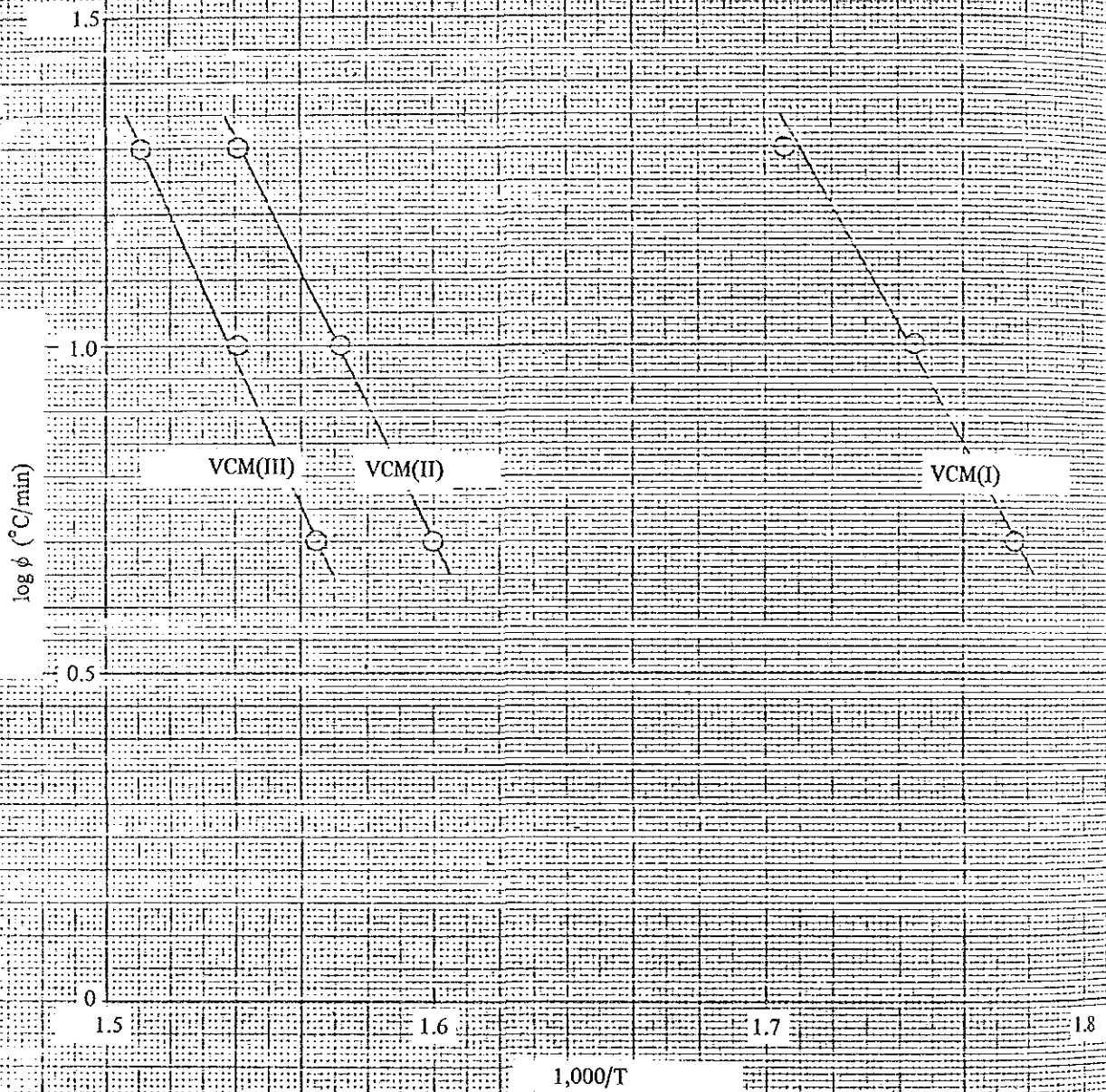


Fig. 5A-1-21 OZAWA'S PLOT OF DAVAO FALCATA DECOMPOSITION

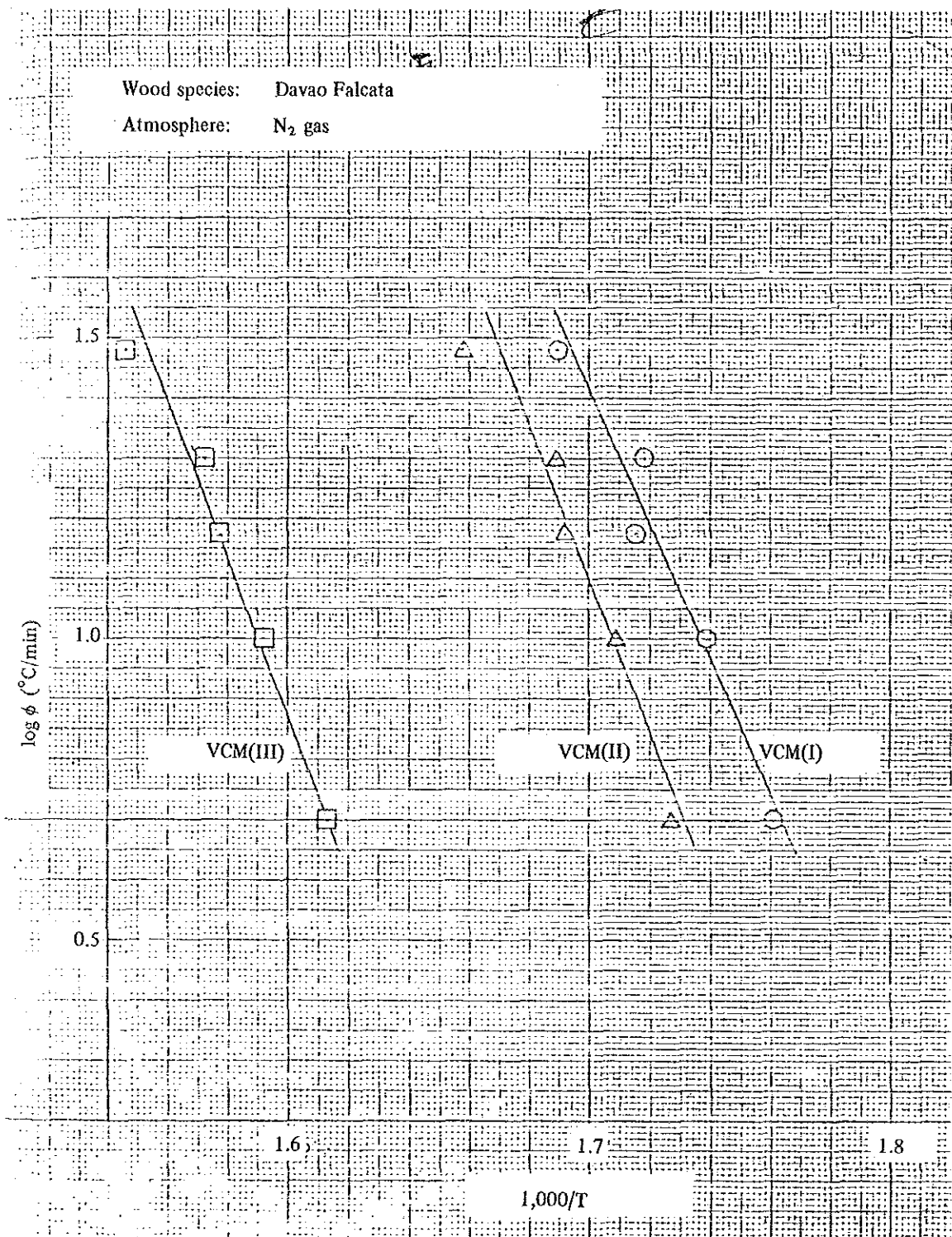


Fig. 5A-1-22 OZAWA'S PLOT OF MOLINO FARM KAKAUATE DECOMPOSITION

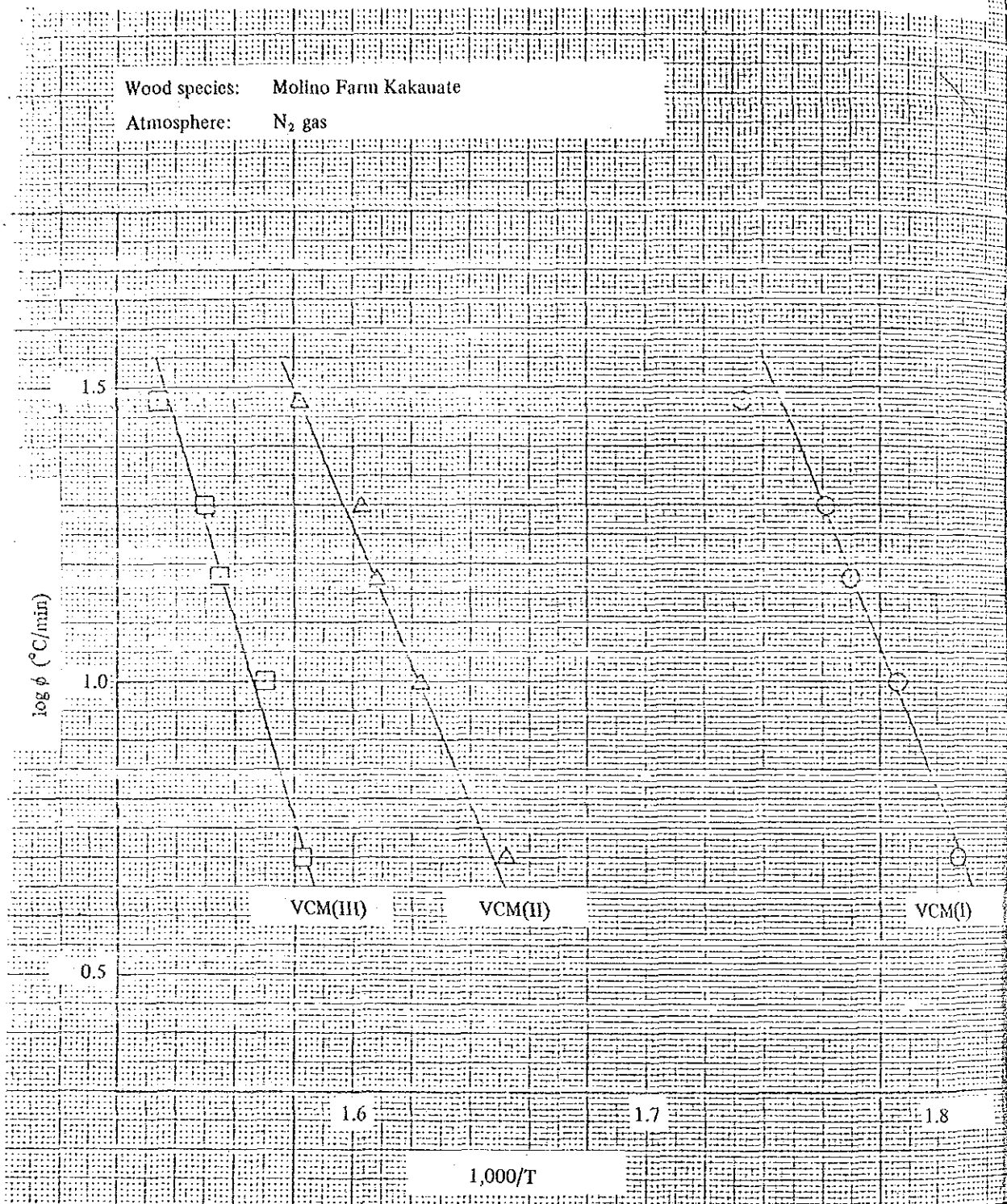


Fig. 5A-1-23 OZAWA'S PLOT OF LAGUNA COIR-DUST DECOMPOSITION

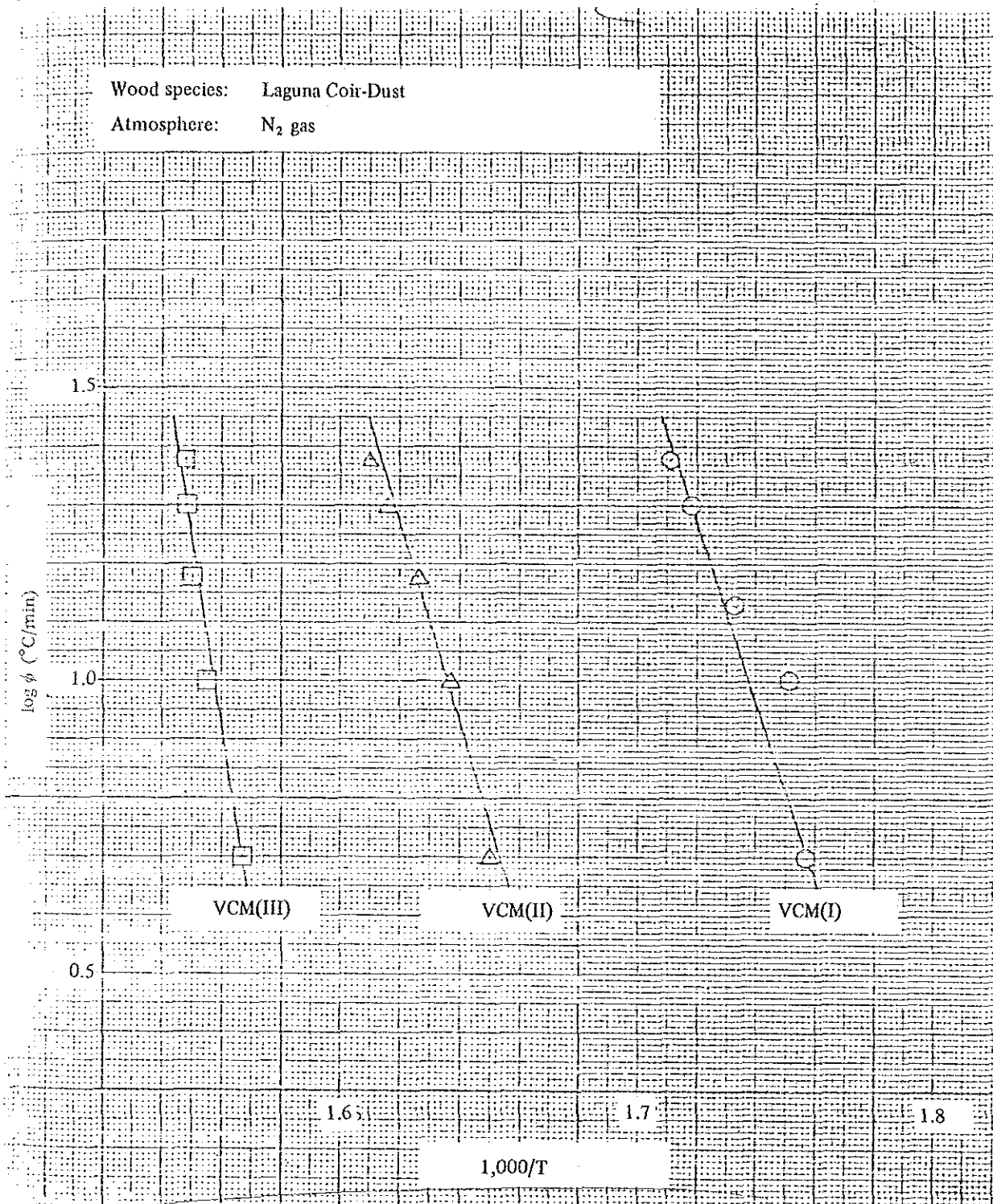


Fig. 5A-1-24 OZAWA'S PLOT OF APITONG DECOMPOSITION

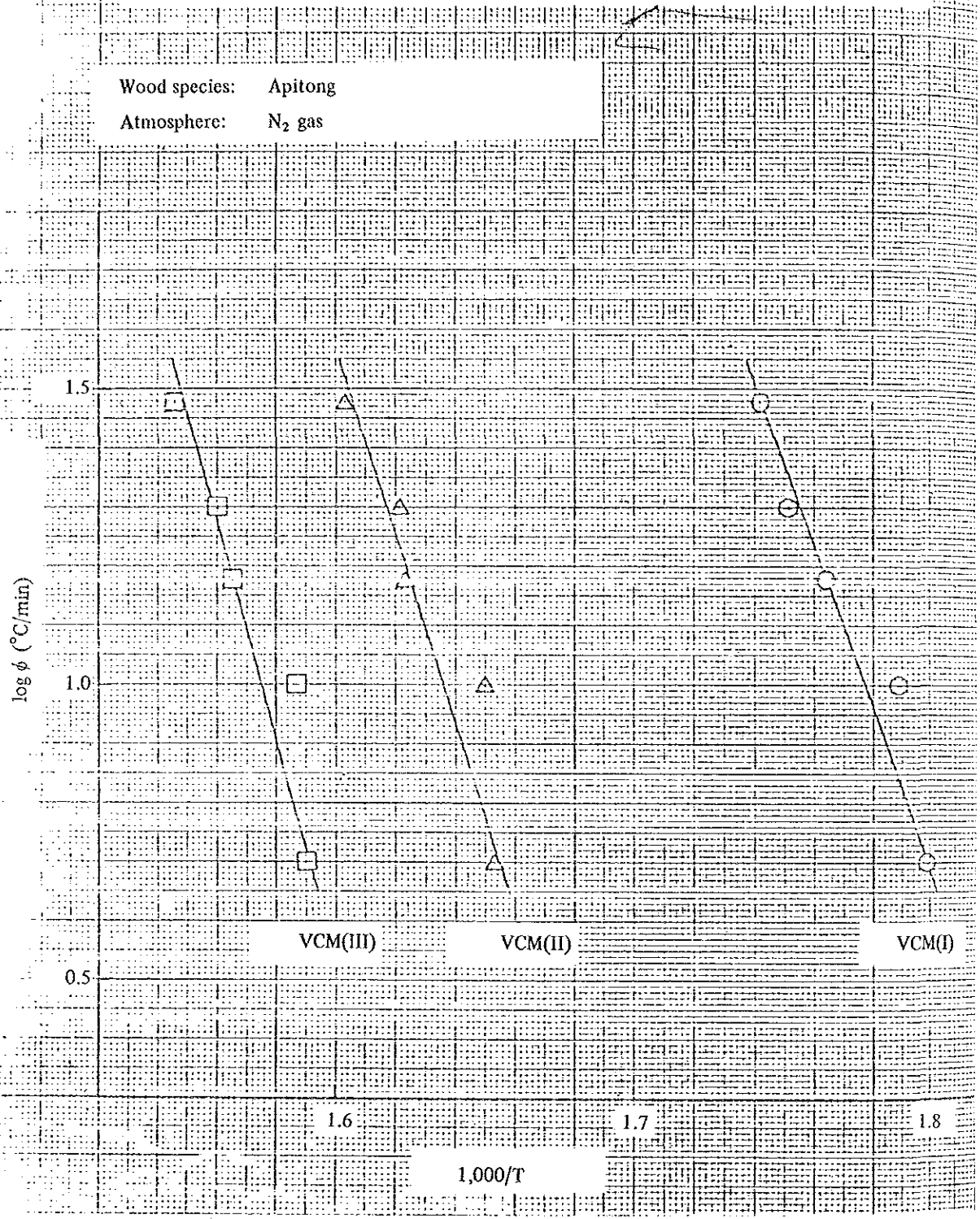


Fig. 5A-1-25 THERMAL DECOMPOSITION REACTION OF APITONG IN NITROGEN

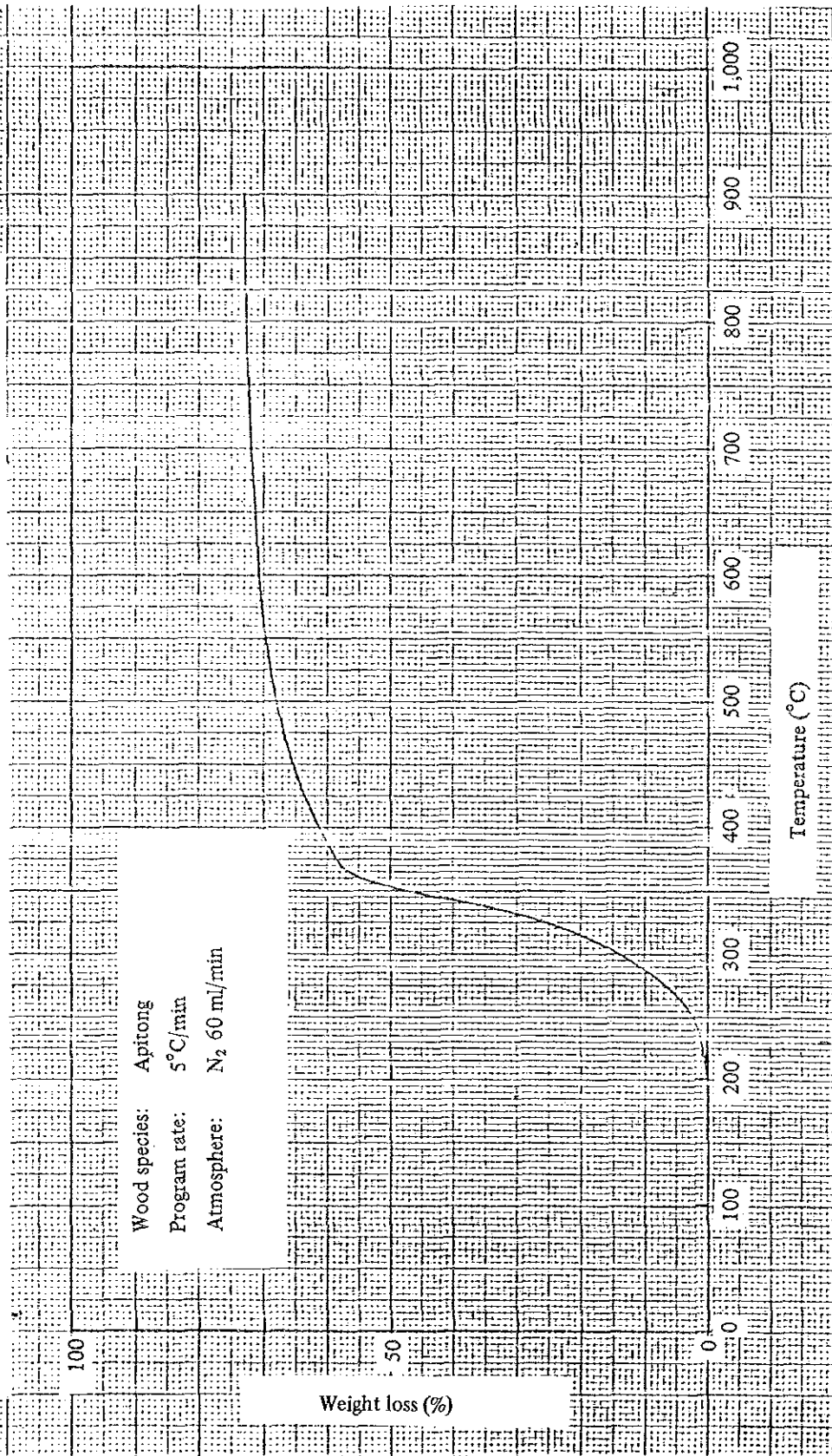


Fig. 5A-1-26 THERMAL DECOMPOSITION REACTION OF QUEZON CITY RED LAUAN IN NITROGEN

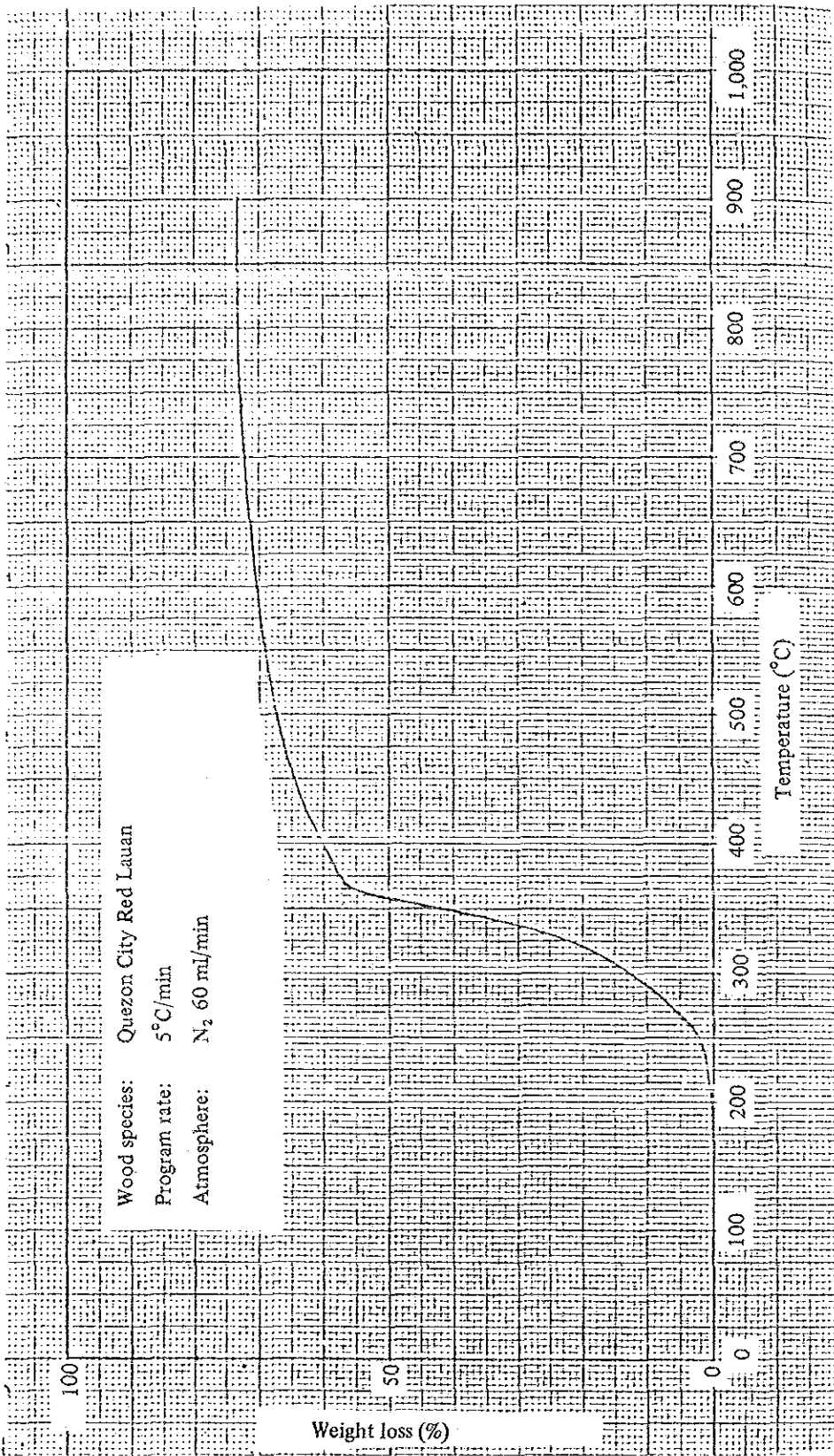


Fig. 5A-1-27 THERMAL DECOMPOSITION REACTION OF DAVAO MIXED SAWDUST IN NITROGEN

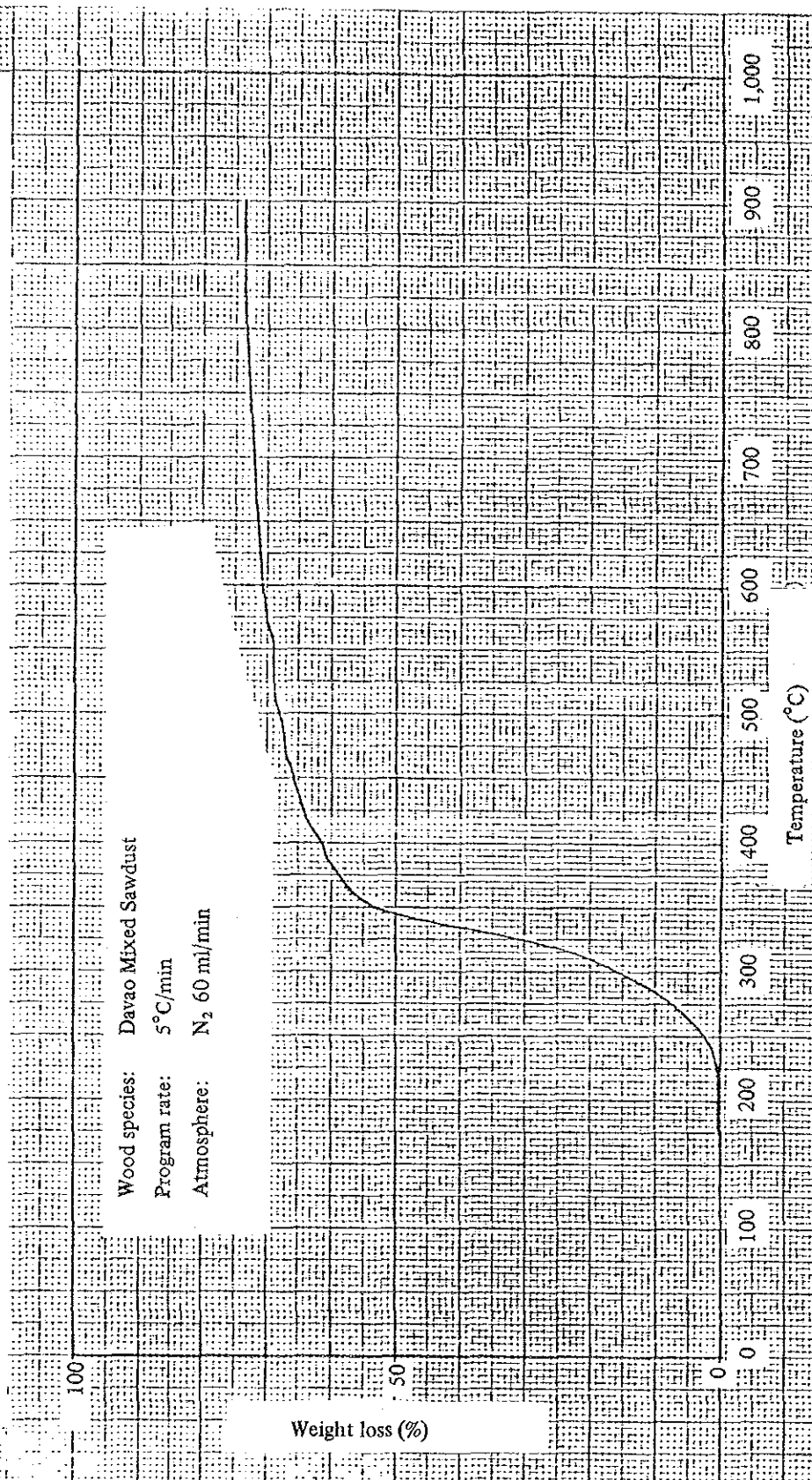


Fig. 5A-1-28 THERMAL DECOMPOSITION REACTION OF IDC MIXED SAWDUST IN NITROGEN

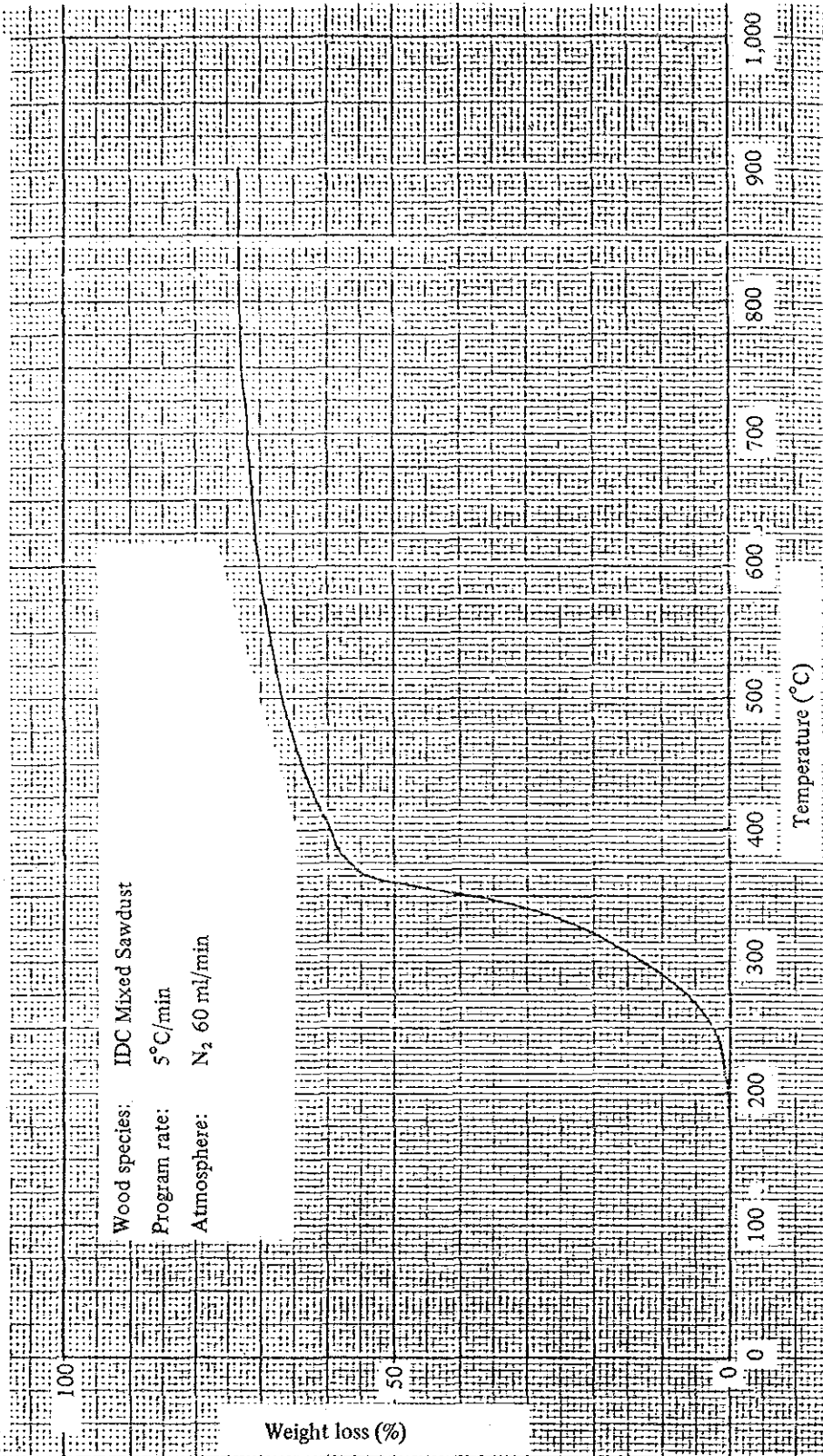


Fig. 5A-1-29 THERMAL DECOMPOSITION REACTION OF JAPANESE CYPRESS IN NITROGEN

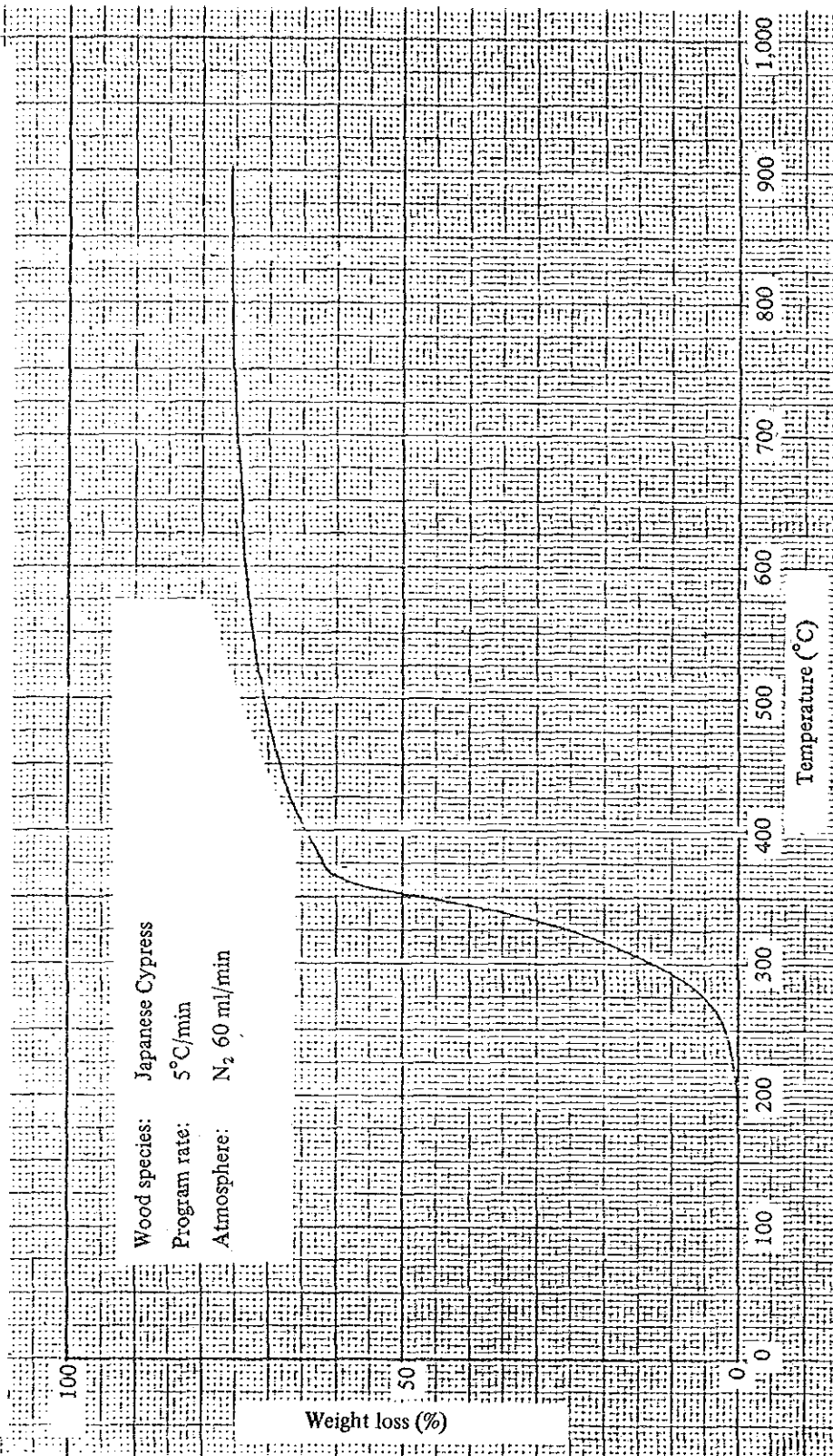


Fig. 5A-1-30 THERMAL DECOMPOSITION REACTION OF DAVAO WHITE LAUAN IN NITROGEN

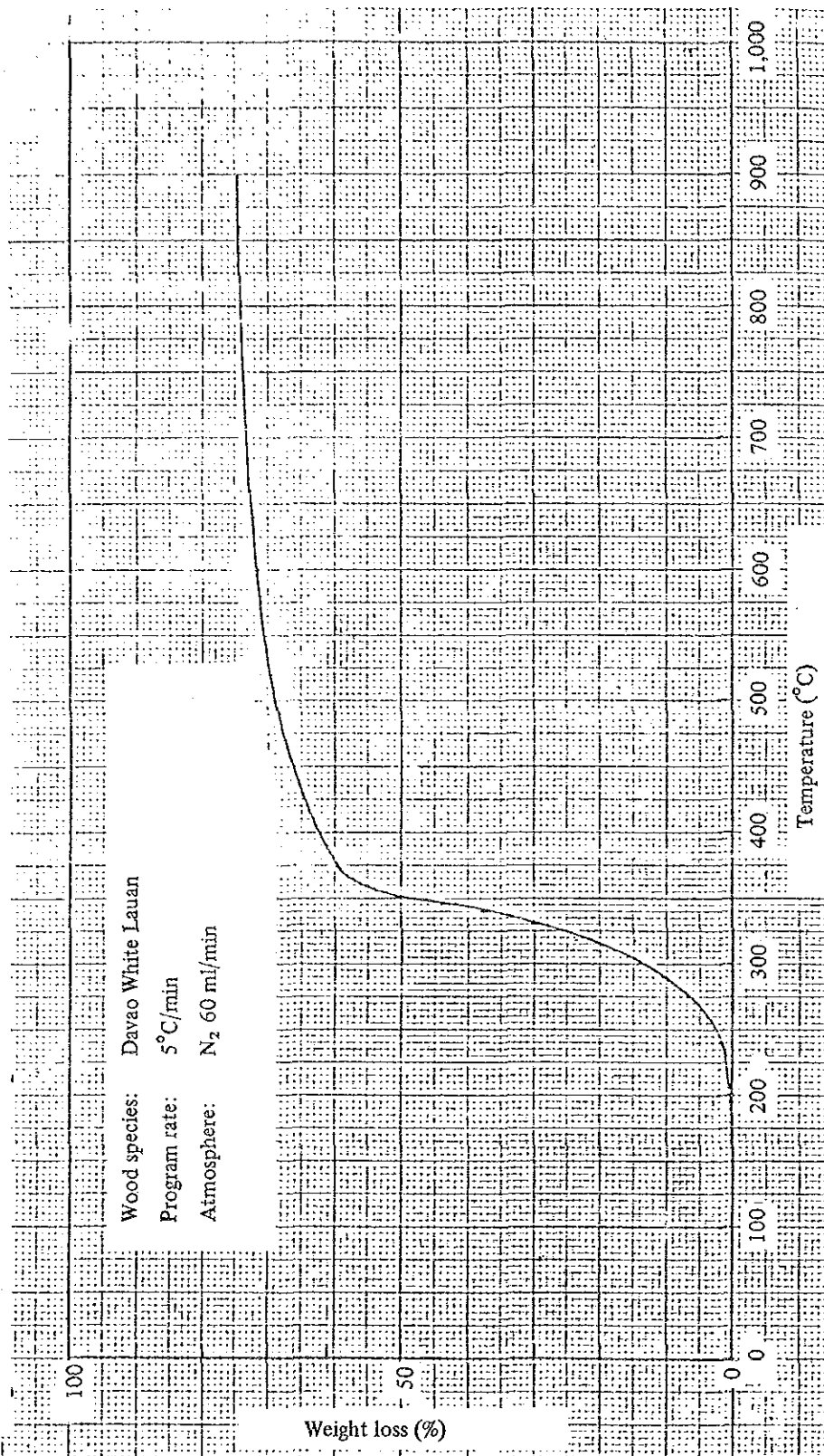


Fig. 5A-1-31 THERMAL DECOMPOSITION REACTION OF JAPANESE CEDAR IN NITROGEN

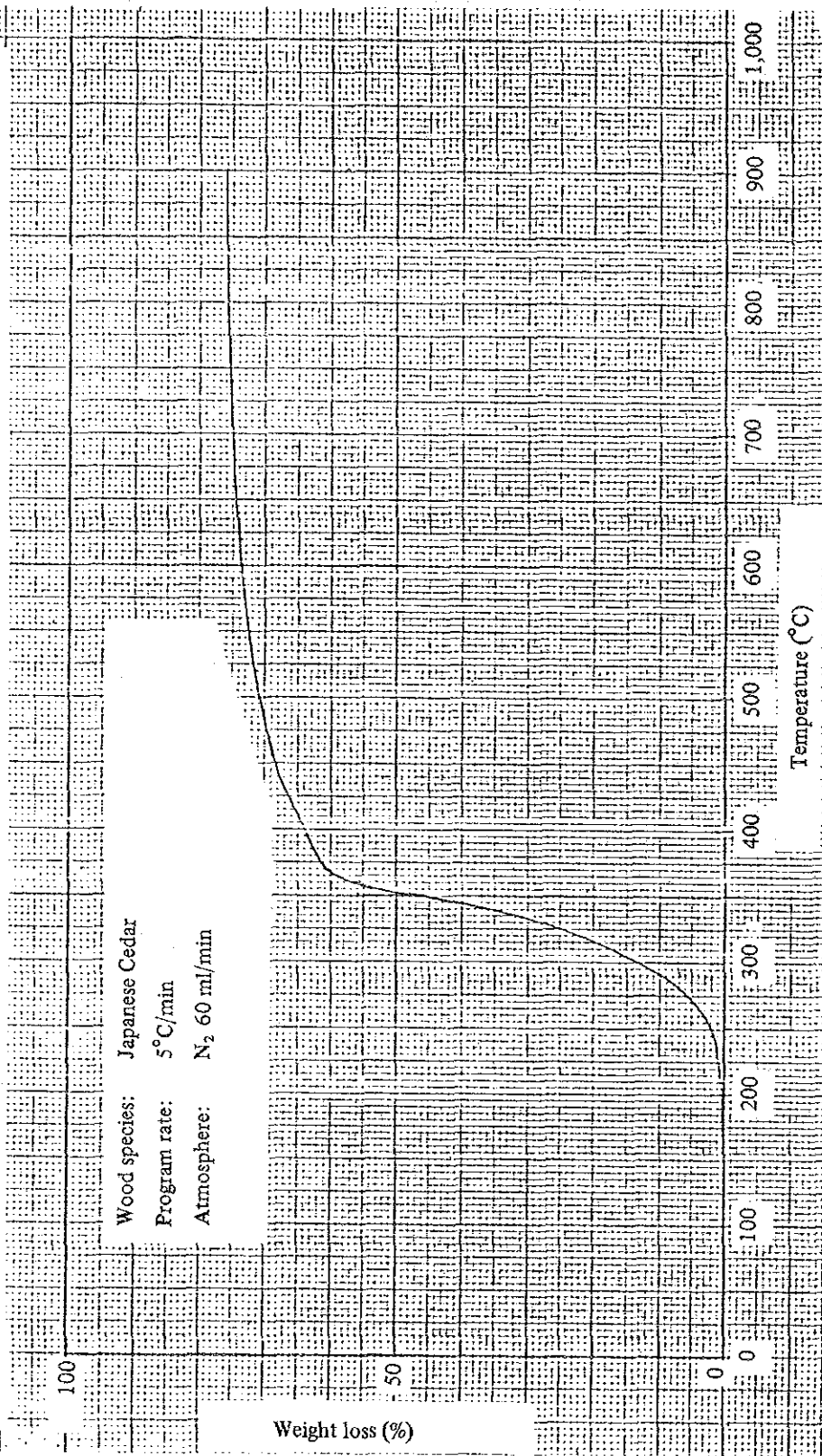


Fig. 5A-1-32 THERMAL DECOMPOSITION REACTION OF EAST ASIA MIXED SAWDUST IN NITROGEN

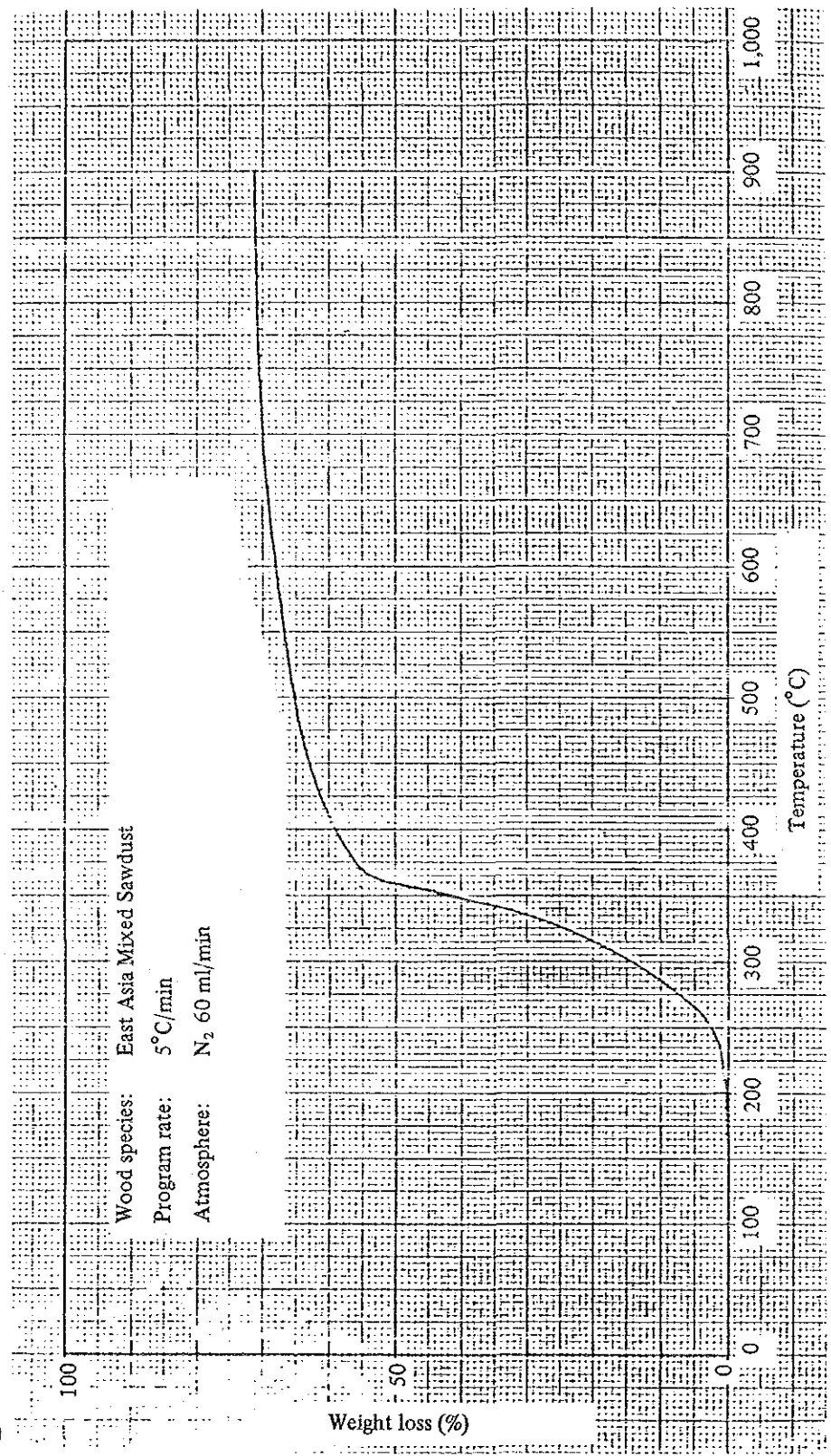


Fig. 5A-1-33 THERMAL DECOMPOSITION REACTION OF DAVAO FALCATA IN NITROGEN

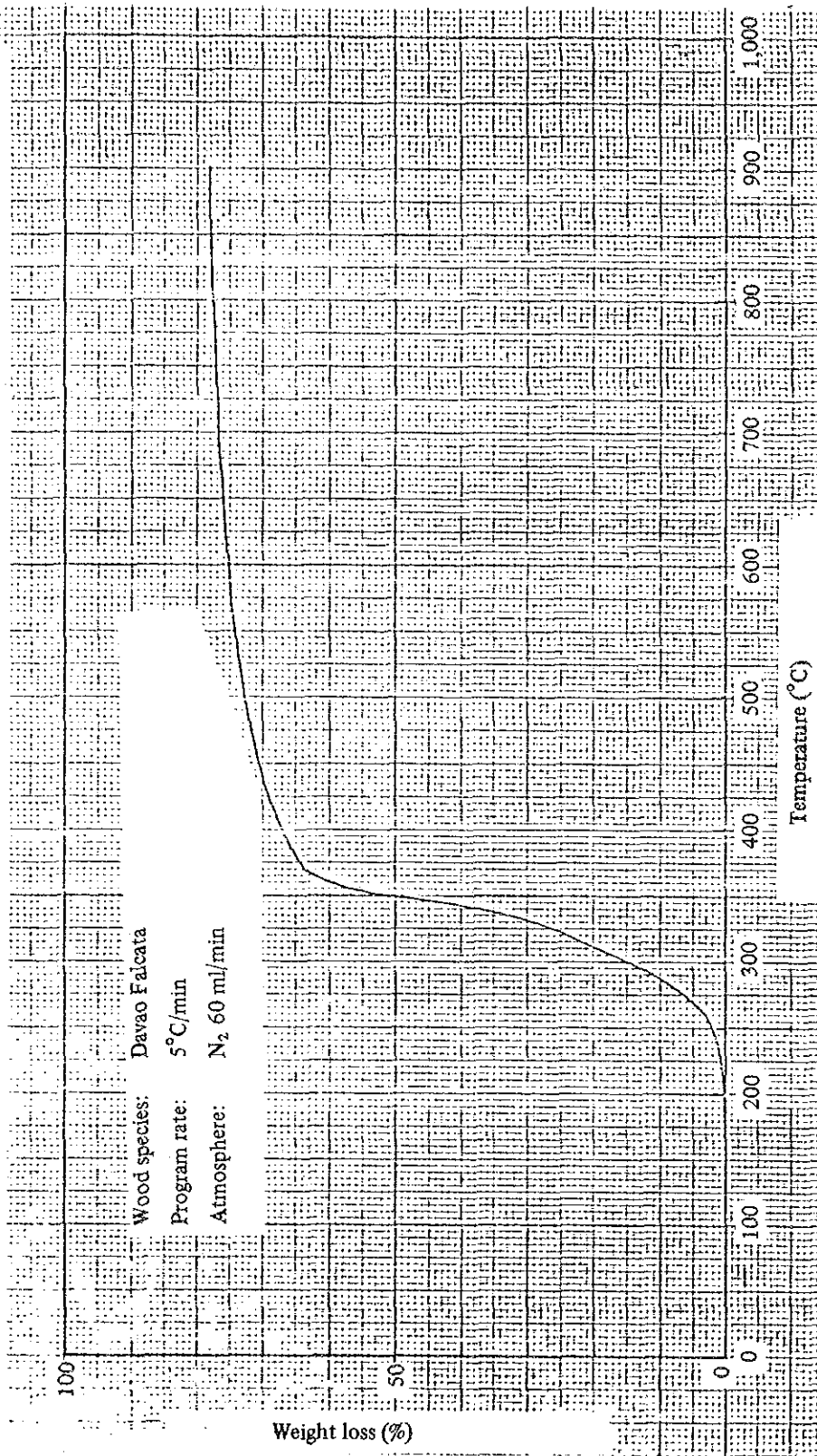


Fig. 5A-1-34 THERMAL DECOMPOSITION REACTION OF MOLINO FARM KAKAUATE IN NITROGEN

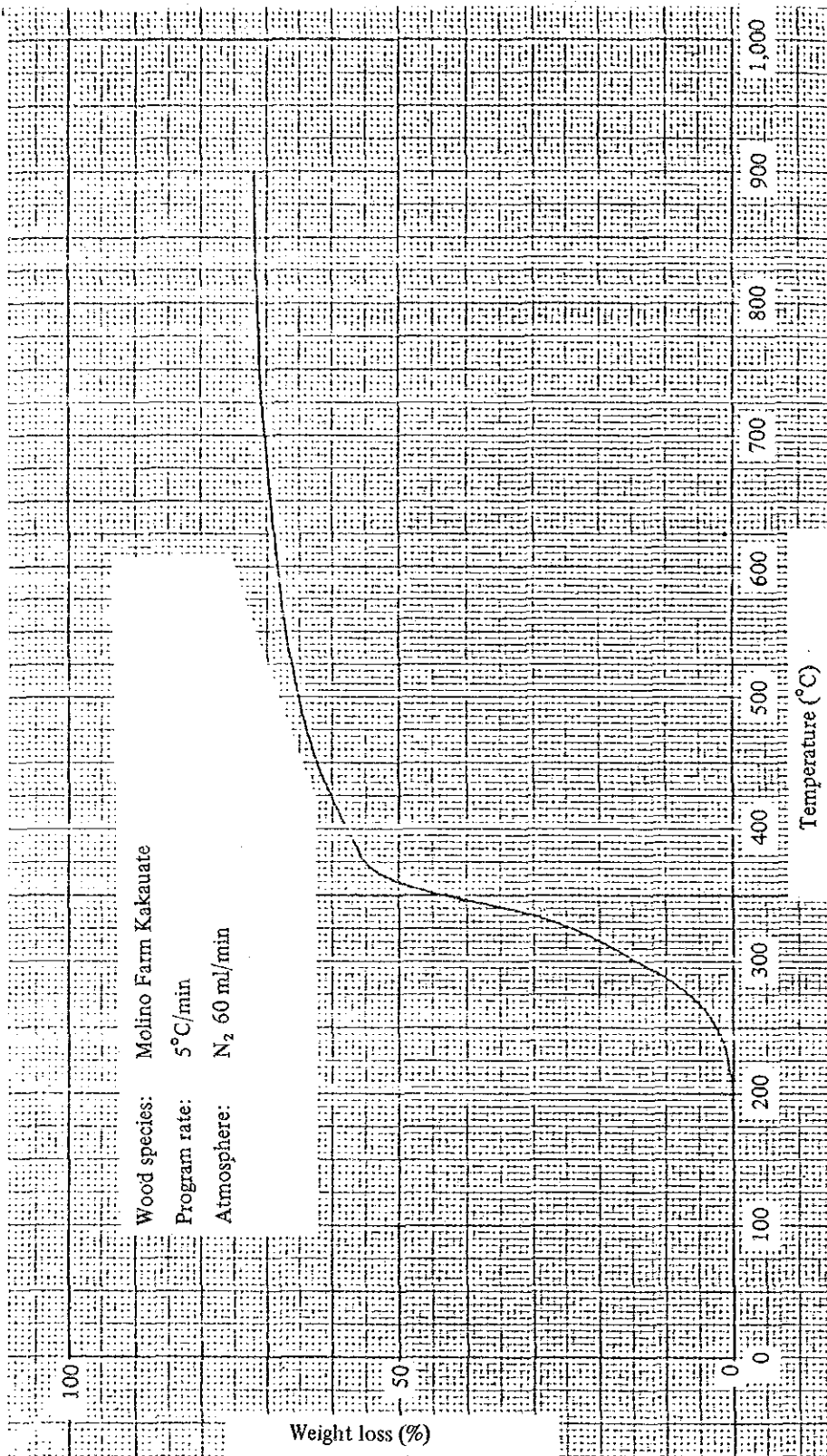


Fig. 5A-1-35 THERMAL DECOMPOSITION REACTION OF LAGUNA COIR DUST IN NITROGEN

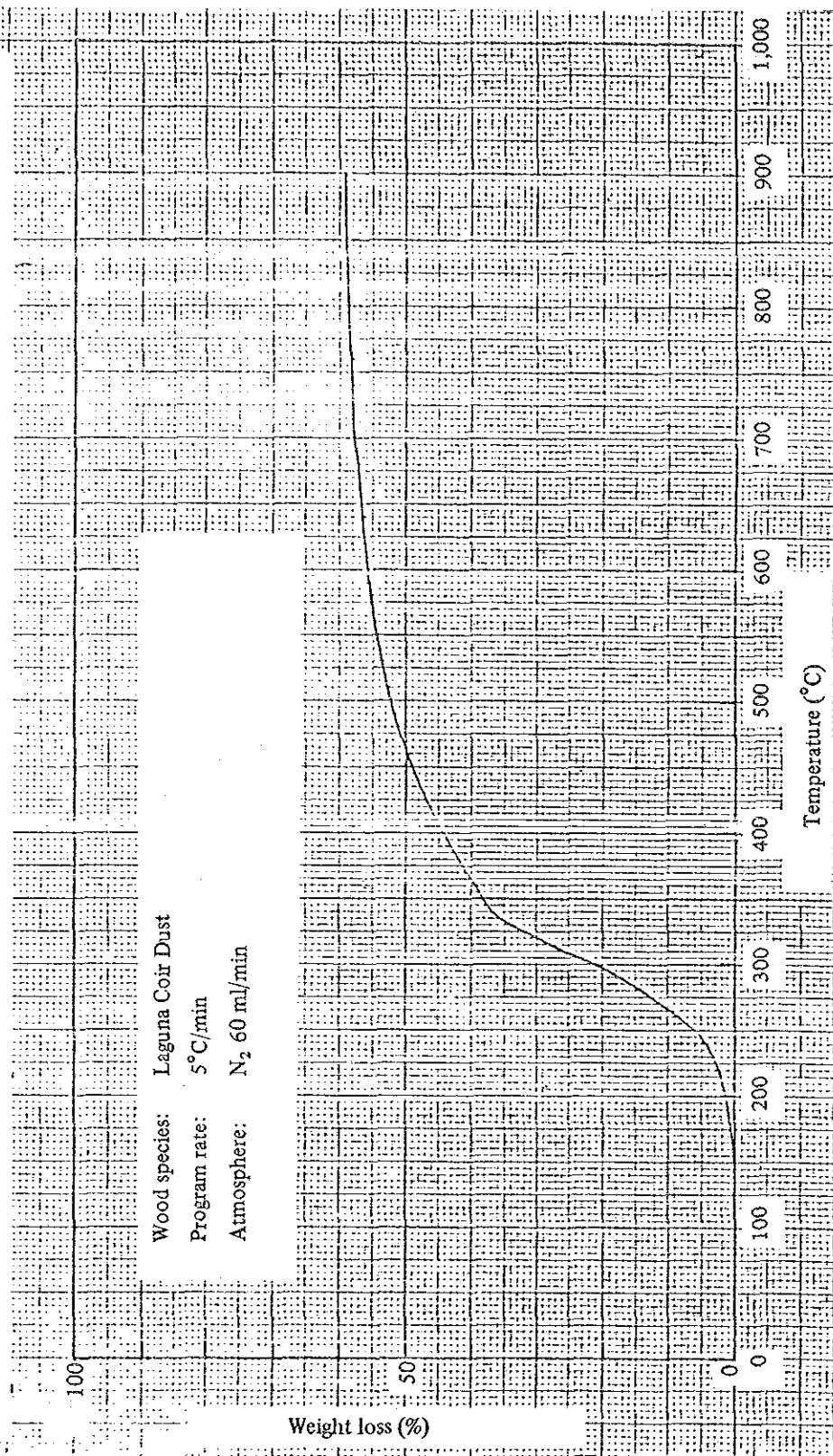


Table 5 A-1-19より定性的に Davao White Lauan, Davao Mixid Sawdust, は日本のすぎやひのきと比較すると相対的に非常に近い性質をもっていることが推察される。

これらの樹種の中で IRC farm Ipil-ipilの Total VCMは約54%であり、他の樹種に比べて約20%低く、またVCM〔I〕, VCM〔II〕, 及びVCM〔III〕のピークポイント温度は相対的に20~30℃低温側にあるが、この原因は検討しなかった。

(c) 固定炭素については、IRC farm Ipil-ipilの値が約41%と高く、その他の樹種は約26~33%である。

(d) 活性化エネルギー

物質の熱安定性を評価する値として、分解反応の活性化エネルギーがある。この活性化エネルギーは熱分析曲線より求めることができる。

Japanese Cedar, Japanese Cypress.

DAVAO Mixed Saw-Dust, DAVAO White Lauan.

Quezon City Red-Lauan, IRC Farm Ipil-ipil

について活性化エネルギー： ΔE (Joule)を求めた。

Quezon City Red-Lauan以外の樹種はVCM〔I〕<VCM〔II〕<VCM〔III〕の順で熱安定性が高くなっており、それらの値はVCM〔I〕： $3.3\sim 4.3\times 10^4$ joule, VCM〔II〕： $3.6\sim 4.7\times 10^4$ joule, VCM〔III〕： $4.6\sim 4.9\times 10^4$ jouleである。しかし Quezon City Red LauanのVCMの熱安定性は、VCM〔I〕<VCM〔III〕 \ll VCM〔II〕の順であり、他の樹種に比べて特にVCM〔II〕の値が非常に高く、それらの値はVCM〔I〕： 5.4×10^4 joule, VCM〔II〕： 8.7×10^4 joule, VCM〔III〕： 5.9×10^4 jouleである。

5.4.7 賦活試験

1) 賦活条件

5.1項のTable 5 A-1-1に示した原料の炭化物について5.3.2項の施回型流動賦活炉を用い賦活試験を行った。各炭化物について最適な賦活反応条件を求めるため、反応レトリートに導入される賦活ガスの組成やガス量と、原料炭化物の供給量を調節して試験を行った。賦活反応は炉内滞留時間を短縮し、酸素供給量を多くして炉内温度を1,050℃以上とすると、マイクロポアを多く有する活性炭が高収率で得られるが、得られた活性炭は分子量の大きい色素等の吸着能力が劣り、液相用には不適であることが知られている。

Table 5A-1-19 ACTIVATION ENERGY OF THREE COMPONENTS
[VCM (I), VCM (II) AND VCM (III)] AT WOOD SPECIES'S
DECOMPOSITION

Wood species	Activation energy		
	VCM* (I)	VCM* (II)	VCM* (III)
Davao white lauan	3.10×10^4 joule·mol ⁻¹	3.64×10^4 joule·mol ⁻¹	4.35×10^4 joule·mol ⁻¹
Davao mixed sawdust	3.80×10^4	3.56×10^4	4.46×10^4
Quezon City red lauan	5.44×10^4	8.67×10^4	5.87×10^4
IRC farm Ipil-iplil	4.31×10^4	4.68×10^4	4.92×10^4
Davao Falcata	4.04×10^4	4.59×10^4	4.71×10^4
Laguna coir dust	5.58×10^4	6.04×10^4	11.44×10^4
Apitong	4.90×10^4	5.84×10^4	6.57×10^4
Molino farm kakauate	4.43×10^4	4.31×10^4	6.04×10^4
Japanese cedar	3.35×10^4	4.15×10^4	4.49×10^4
Japanese cyprress	3.32×10^4	3.77×10^4	4.49×10^4

*: Volatile combustible matter

粉末活性炭の特長であるマクロポアを多く有する活性炭を作るには、蒸気の供給量を多くし、また炭化物の炉内滞留時間を長くするように施回流速等のコントロールが必要となる。

しかしこれらの反応も、原料炭化物に形成された毛細管孔を賦活ガスにより、さらに活性化するものであるから、活性炭の細孔径分布、あるいは表面積は原料樹種によって大きく左右される。このことは I T I T での基礎試験結果でも明らかにされている。

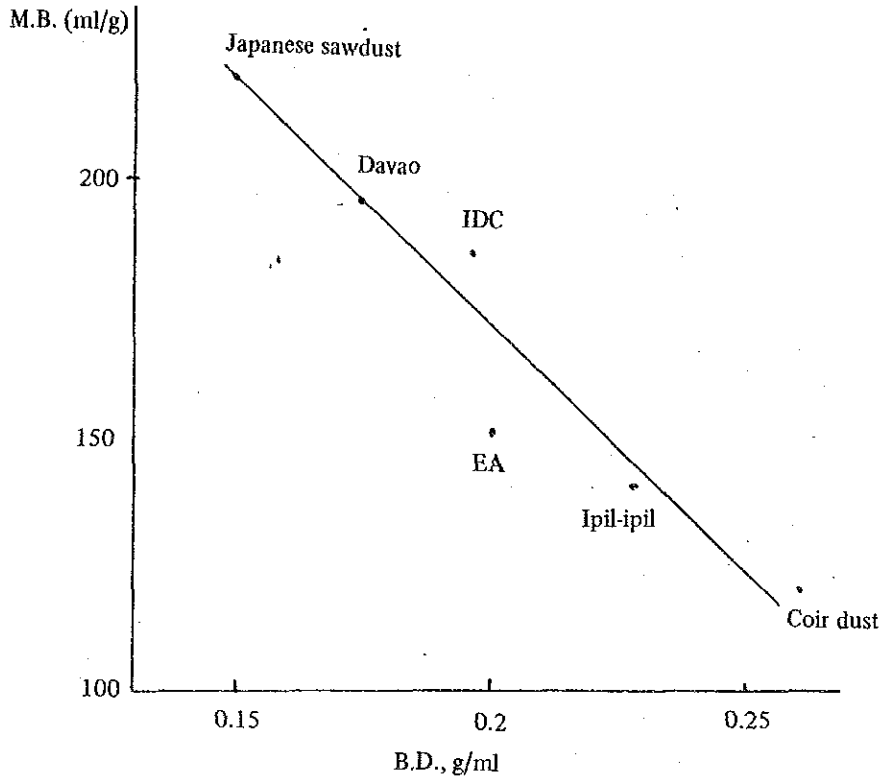
本試験に用いた樹種は日本で使用されている主な原料である松・杉・桧等と比較するとかさ密度が高く、従って日本産原料と同等の品質を得るためには、賦活時間を増加する必要がある。Table 5 A-1-20 には製品収量 25% 附近における賦活条件およびメチレンブルー脱色力を示した。また、Fig. 5 A-1-36 には製品収率 25% 時におけるメチレンブルー脱色力と原料炭化物のかさ密度との相関を示した。同一収率では炭化物の密度が高い程メチレンブルー脱色力は低い値を示した。すなわち上に述べたように高密度の炭化物は賦活の進行が遅く、かつ、同一吸着力の活性炭を製造した場合、収率は減少する傾向を示した。

Table 5A-1-20 KINDS OF TREE AND TYPICAL ACTIVATION CONDITIONS AND RESULTS

Raw Material	Activation Condition			Yield, %	Methylene blue ml/g	Output, kg/hr
	Air, kg/hr	Steam, kg/hr	Temp. °C			
Davao sawdust	54	17	995	25	200	4.3
Davao white lauan	60	17	1,015	26	190	4.5
IDC sawdust	57	16	1,010	24	190	4.3
Falcata	48	14	995	25	160	3.5
EA sawdust	60	15	1,020	24	150	3.8
Ipil-ipil	60	17	1,015	25	140	3.5
Coir dust	62	23	980	18	140	3.0

Note: The furnace temperature is the temperature at a spot 2.5 m inward from the front part of the furnace, measured when the temperature is stabilized.

Fig. 5A-1-36 RELATIONSHIP BETWEEN METHYLENE BLUE
DECOLORIZING POWER AND BULK DENSITY
AT 25% YIELD

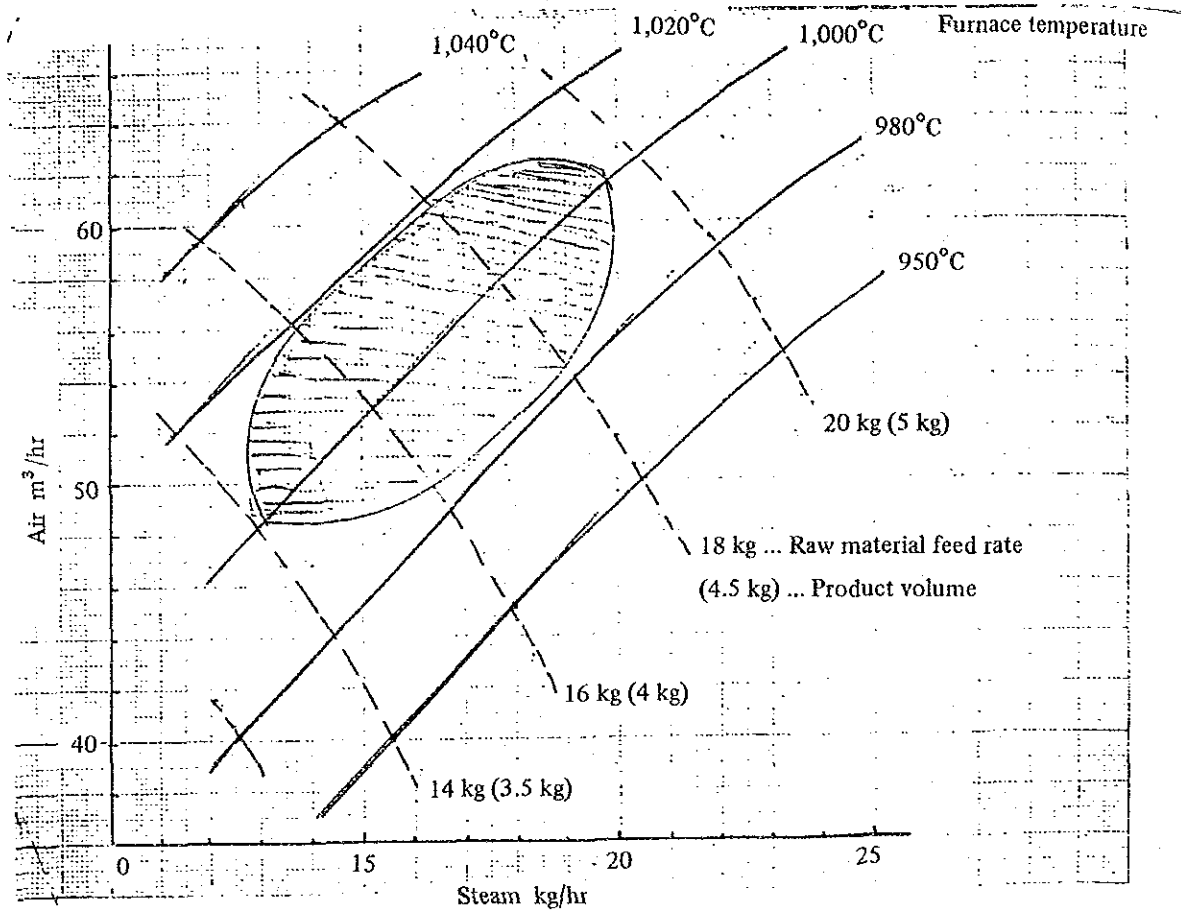


2) 賦活条件の調整法

賦活条件の調整は蒸気量、空気量、循環ガス量及び原料の供給量の4つの調整より成り立っている。例えば賦活ガス量を多くした時は原料供給量も併せて増加しないと原料が反応して消失する。

蒸気量に対して空気量のみを増加すると炉内温度が上昇して反応速度が早くなり原料の消失が多く賦活収率が減少する。したがって最適な賦活条件の調整は生産性効率の向上の重要な技術要素となる。市販品と同等以上の製品を25%の収率で得るための賦活条件を求めた。すなわち各賦活温度での原料供給量と蒸気量及び空気量の関係からTable 5A-1-21に示す結果が得られた。このことから用いた賦活炉が安定して操業できるための炉内温度範囲が定性的であるがFig. 5A-1-37の斜線部分によって示された。

Fig. 5A-1-37 INTERRELATIONSHIP AMONG ACTIVATION CONDITIONS, FURNACE TEMPERATURE AND OPTIMIZED RAW MATERIAL SUPPLY RATE (IDC SAWDUST)



次に Table 5 A - 1 - 2 1 には賦活炉運転結果例および北開試法によるメチレンブルーの吸着性能 (mg/g) を示した。

Table 5A-1-21 RESULTS AND DATA ON THE TYPICAL OPERATING CONDITIONS OF
CIRCULAR FLUIDIZING BED ACTIVATOR APPARATUS

Name of char	White lauan	Sawdust (IDC)	Sawdust (Davao)	Ipil-iplil	Sawdust (EA)	Coir-dust
Feed rate (kg/hr)	16.79 (2.5)	27.24 (2.5)	15.00 (2.5)	14.64 (2.5)	20.00	8.23
Air (m ³ /hr)	F-1 28	26	24	19	20	26
	F-2 48	41	27	38	30	36
Steam (kg/hr)	F-3 3	4	7.2	5.4	5.4	5.0
	F-4 14	10	18	13	22	18
Act temp. (°C)	T ₁ 1,147	1,166	1,063	1,074	1,130	1,142
	T ₂ 1,038	1,081	920	954	986	1,019
Activated carbon (kg/hr)	4.71	6.72	3.80	1.90	3.80	2.11
Yield (%)	28	25	25	13	19	25.6
M.B. (mg/g)	312	304	296	304	224	80

Act temp.: Activation temperature.

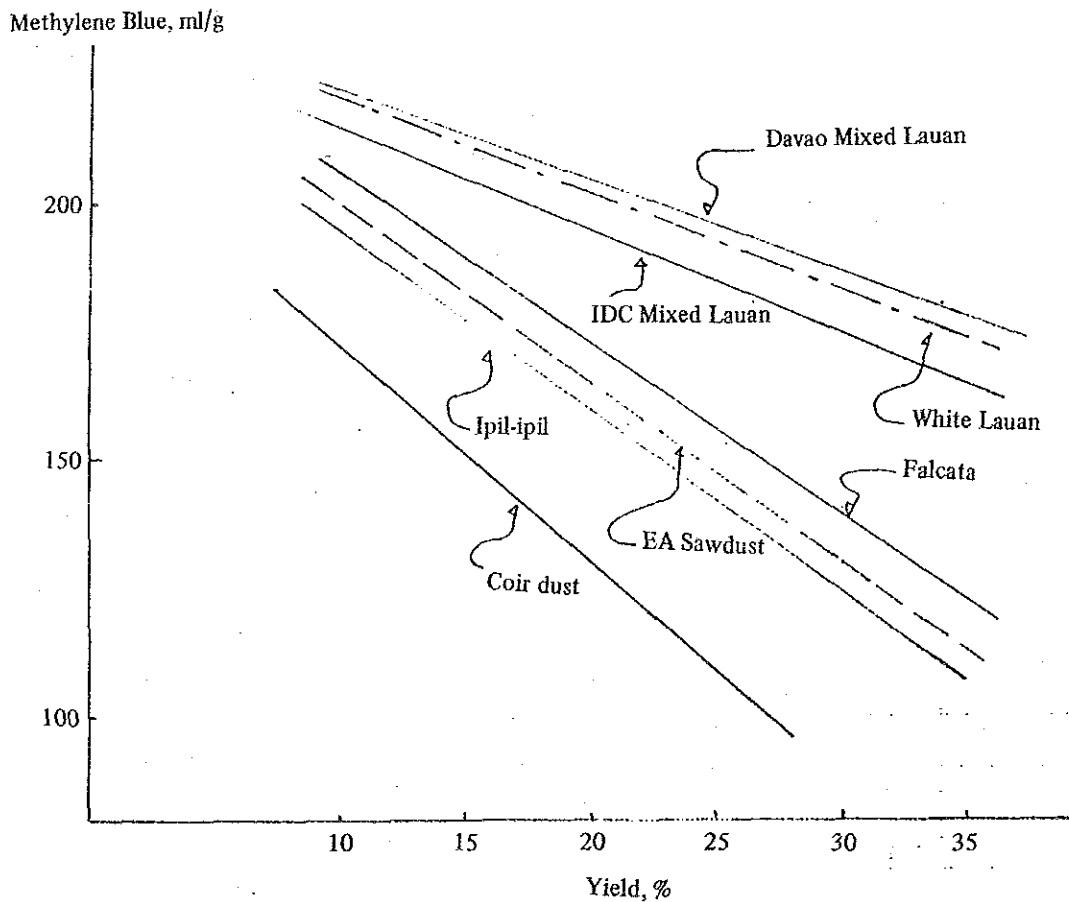
M.B.: Methylene blue decolorizing power (mg/g).

3) Fig. 5 A-1-38には各炭化物からの賦活物について、メチレンブルー吸着量 (MB) と賦活物の収量 (Y) との関係を示した。この結果、Coir Duntを除き他の全ての試料において、吸量20%程度でMB値はすべて170~220 ml/gの優れた吸着性を示し、市販品以上の性能の粉末活性炭が得られることがわかった。

またMB-Yの関係については、Table 5 A-1-22に示すような一次式が得られた。また活性炭の収量と吸着力の関係が樹種により3つに大別されることがわかった。これらの関係をTable 5 A-1-22に示す。

活性炭の用途は広く、又活性炭の持つ物性も一様でない。同じアミノ酸、同じ工業薬品といってもその範囲は広く同一の活性炭がよい結果を示すとは限らない。しかし本調査で得られた1N HClで洗浄した精製炭は、性能・品質の基準が最も厳密である日本薬局方すなわち薬用炭の基準に適合した。しかしながら本調査ではJ I S分析法に定められたメチレンブルー脱色力を用い評価した。

Fig. 5A-1-38 RELATIONSHIP BETWEEN YIELD AND METHYLENE BLUE DECOLORIZING POWER



**Table 5A-1-22 RELATIONSHIP BETWEEN YIELD AND METHYLENE BLUE
DECOLORIZING POWER OF ACTIVATED CARBON BY
TREE SPECIES**

The relationship between M.B. decolorizing power and yield with respect to activated carbon obtained from various wood species were arranged neatly into the three blocks as shown in the following table.

<u>Wood species</u>	<u>M.B.</u>
Coir dust	$-4.3 Y + 210$
Ipil-ipil	$-3.5 Y + 230$
EA sawdust	$-3.5 Y + 235$
Falcata	$-3.33 Y + 240$
IDC mix lauan	$-1.83 Y + 235$
White lauan	$-1.89 Y + 240$
Davao mix lauan	$-1.76 Y + 240$

Y: Yield

4) 試験活性炭の吸着性能

Table 5 A - 1 - 2 3 に主な樹種から作られた粉末活性炭の各吸着性能、賦活収率及び純度分析値を示した。この結果、メチレンブルー脱色力はCoir-Dustを除き、150~200 ml/g以上の値が得られた。またヨウ素吸着性能は比表面積と相関を持つとされ、1000 mg/g以上が各種規格に取り上げられている。

Fig. 5 A - 1 - 3 8 及び Table 5 A - 1 - 2 3 に示された通り、本試験に供された樹種から製造された粉末活性炭は、J I S、日局方、食添法、J W W A等の各規格に適應することがわかった。従って、これまでに用いた各原料により、粉末活性炭の製造が可能と判定した。

Table 5A-1-23 RESULTS OF ANALYSIS ON THE PROPERTIES OF ACTIVATED CARBON PRODUCTS

Sample	pH	M.B. (ml/g)	I ₂ (mg/g)	ABS (Value)	Ash (%)	Yield (%)
Davao - SD - AC	10.80	225	1,079	22	7.1	19
	11.10	185	1,079	32	7.3	25
	11.10	175	1,066	42	8.9	28
IDC - SD - AC	10.5	195	1,072	28	7.1	20
		175	1,041		4.8	27
	10.9	170	1,022		4.7	30
EA - SD - AC		145	1,015		4.0	35
	11	140	920	48	8.5	19
		110	845		8.8	26
White lauan - AC	11.2	180	1,072	33	5.7	28
	11.3	195	1,051		6.4	25
Ipil-ipil - AC	11.7	190	770	45	18.6	13
	11.4	140	857		26.1	19
Coir dust - AC	11.1	90	795	52	16.5	18
Falcata - AC	11.30	155	964		10.31	19
Japanese - AC	9.8-10.8	180-230	1,020-1,150	40-30	3.5-5.0	25-30

5. 4. 8 賦活炉熱収支

5. 3. 2 項に示した施回型流動賦活装置について表面温度測定、熱流量測定、ガス組成分析等を行い賦活炉の熱収支を求めた。本実験炉は平常運転時は燃料を使用せず、原料炭化物の自燃による熱量のみで反応炉内を 1,000℃ 以上の高温に保っている。従って熱管理は製品収率改善には重要な要因であり、かつ製品品質に影響を与える。Table 5 A-1-24 に熱収支の計算値を示した。また、Fig. 5 A-1-39 に熱収支図も示した。この結果から本装置の運転時の熱効率 は Table 5 A-1-24 により 84% であり、効率のよい装置であることが証明された。また Fig. 5 A-1-40 には参考のために賦活装置各部の表面温度 (℃) 及び熱流量 (Kcal/m²·hr) 実測値を示した。熱流量の測定は昭和電工製 Shotherm HFM 型によった。

Table 5A-1-24 HEAT BALANCE OF ACTIVATION FURNACE

Thermal Input			Thermal Output		
Item	10 ³ kcal/hr	%	Item	10 ³ kcal/hr	%
Char combustion heat	115.5	83.3	Waste heat boiler recovery heat	35.3	25.4
Heat of activation steam	23.2	16.7	Hot water jacket	10.2	7.3
Circulating gas	(2.0)	(1.4)	furnace heat radiation	5.1	3.8
			Boiler heat radiation	1.5	1.1
			Collector part heat radiation	15.6	11.1
			Activated carbon heat	0.1	0.1
			Non-combusted CO heat	23.2	16.6
			Non-combusted H ₂ heat	37.5	27.0
			Stack flue gas heat	10.2	7.6
			Circulating gas	(2.0)	(1.4)
	238.7	100		238.7	100

Fig. 5A-1-39 HEAT BALANCE OF ACTIVATION FURNACE

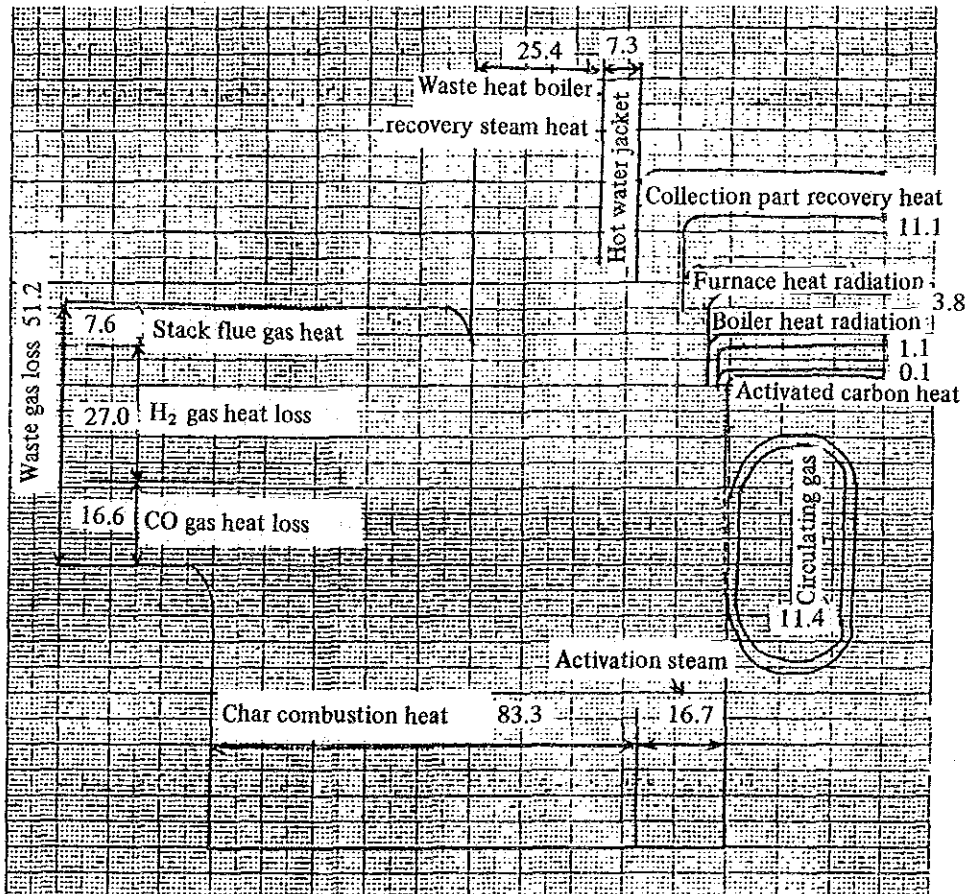
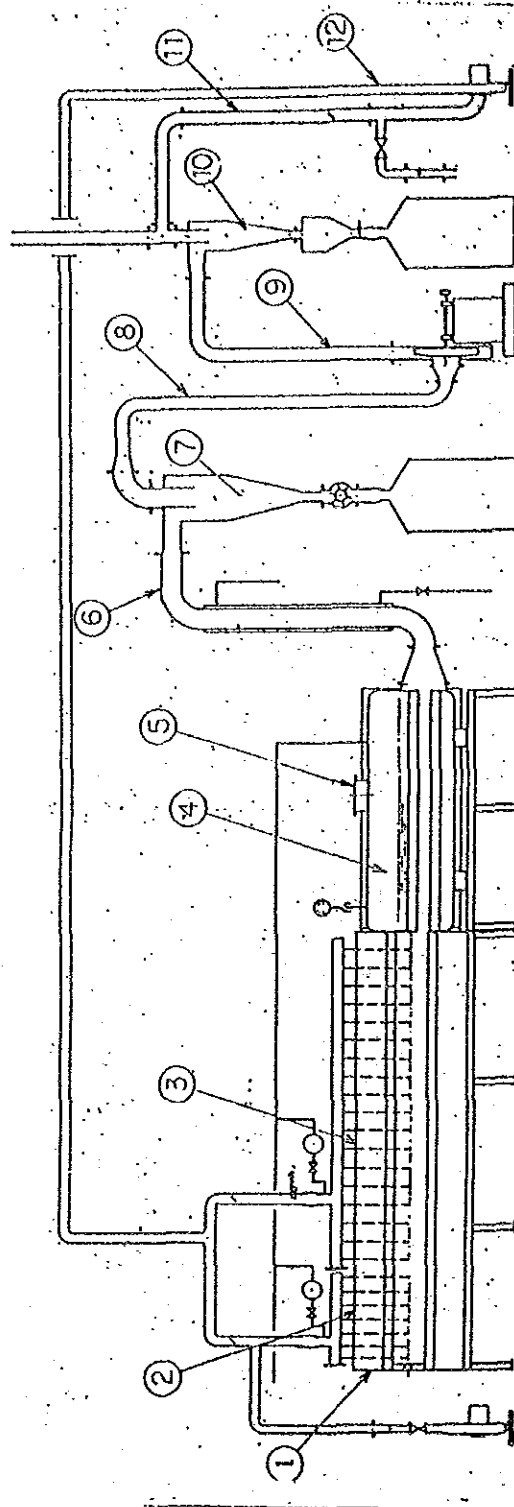


Fig. 5A-1-40 SURFACE TEMPERATURES AND HEAT FLOWS

Measured Point	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Heat flow (kcal/m ² .hr)	589	370	428	281	1,130	1,788	1,614	984	890	645	416	330
Temperature (°C)	67	55	59	44	95	132	128	93	84	76	59	50



5.4.9 賦活生成物の粉碎性

5.3.3項に示したハンマー式サンプルミルを用いて賦活物の粉碎を行った。粉末活性炭は通常液相で多く用いられ、その使用方法はバッチ式を主とする。このため粉末活性炭の性能は吸着速度が速く、しかも汙過分別が容易でなければならない。また後に述べる精製処理を効率良く行うためにはやはり粒度の調製が必要である。Table 5 A-1-25に公定試験法等による規格例を示した。またTable 5 A-1-26に試験結果を示したが、いずれの賦活物も公定試験法に適応することがわかった。

Table 5A-1-25

Screen Mesh	Screen Residue
100 mesh (149 μ)	Less than 5%
200 mesh (74 μ)	Less than 10%

Table 5A-1-26

Kind of activated carbon			Ipil-ipil	Davao white lauan	IDC sawdust	Davao sawdust	Davao sawdust
Activated carbon feed rate (kg/hr)			5.5	5.8	6.1	8.7	6.5
Load current A			3.3	3.4	3.4	4.6	3.4
Screen residue (%)	Before crushing	100 mesh	93.9	91.8	89.6	92.7	92.7
		200 mesh	99.4	96.5	96.7	97.1	97.1
	After crushing	100 mesh	1.4	1.8	1.2	3.2	1.5
		200 mesh	6.9	7.2	4.7	9.0	4.4

5.4.10 活性炭精製

1) 賦活物の純度分析結果

Table 5A-1-27 に主な賦活物の純度分析結果を示した。Table 5A-1-8原料分析結果及び Table 5A-1-13 炭化物分析結果に示した通り本試験に用いた原料は日本産原料に比較し約 3～5 倍の灰分を含有していたため、得られた賦活生成物中の灰分量は多いことがわかった。

Table 5A-1-27

Kind of Raw Material	Sample No.	Ash, %	pH	Fe, %	Water Solubles, %
Davao sawdust	D-872	9.0	11.2	0.085	5.6
	D-874	10.4	11.0	0.180	4.5
	D-875	7.5	11.0	0.104	4.5
	D-8285	7.0	10.7	0.099	2.1
	D-953	11.7	10.4	0.095	1.4
IDC sawdust	I-8142	4.7	11.4	0.067	2.5
	I-8152	9.3	11.4	0.088	3.6
	I-8275	4.8	10.8	0.065	2.1
Falcata	F-8314	10.9	11.6	0.250	6.0
	F-8315	7.8	11.5	0.083	5.0
White lauan	W-8173	10.6	11.7	0.041	5.0
	W-8174	6.2	11.5	0.098	4.5
EA sawdust	E-8161	6.5	11.0	0.157	2.3
	E-8164	5.7	10.6	0.510	1.6
Coir dust	C-8204	16.5	11.1	0.590	4.5
	C-8205	22.7	11.2	1.040	5.6
Ipil-ipil	P-8222	20.3	11.4	0.250	8.2
	P-8224	18.1	11.1	0.180	5.6

2) 精 製

5.3.4項に示した精製方法により、活性炭の洗浄を行った。Table 5 A-1-28に未洗浄炭、洗浄炭についてのJWWA溶出法による純度分析結果を示した。ここで特徴的なことは、洗浄によって、灰分は1%以下にまで減少し、この値は例えば強熱残分の規定では厳密な日局10に示す4%以下の薬用炭基準に適應する値であり、本原料は性能の優れた粉末活性炭であることが証明された。また同じ日局10等の重金属の項についても問題がないことがわかった。代表的な上に述べた原料から性能の優れた粉末活性炭が得られることが認められたので他の試料について精製を行い精製炭の純度分析結果をTable 5 A-1-27, Table 5 A-1-29に示した。この結果、予備試験と同様にCoir-Dustを除く他の試料は灰分がほぼ1%となることがわかった。その他Fe等もほとんどなく有用な結果が得られた。

Table 5A-1-28 RESULTS OF ANALYSIS OF METALLIC IMPURITIES
IN ACTIVATED CARBON PRODUCTS BY JWVA PRO-
CEDURE USING AAS.

(Unit: ppm)

Sample Name	Washing	Ash, %	Ca	Mg	Zn	Fe	Mn	Cu	Ni	Pb	Cr	Cd
IDC	Before	7.3	16,283	1,060	38	778	251	7	3	5	5	28
	After	0.8	125	35	7	132	5	6	1	5	1	15
Davao	Before	10.1	18,830	2,092	52	774	73	9	5	5	5	37
	After	1.0	215	72	8	67	1	8	1	5	1	15

Table 5A-1-29

Kind of Raw Material	Sample No.	Ash, %	pH	Fe, %	Water Solubles, %
Davao sawdust	D-872	0.8	6.5	0.010	0.20
	D-874	0.9	6.0	0.022	0.14
	D-875	0.7	6.9	0.016	0.18
	D-8285	0.6	6.8	0.013	0.07
	D-953	0.9	6.2	0.008	0.09
IDC sawdust	I-8142	0.6	6.4	0.014	0.15
	I-8152	0.8	7.3	0.017	0.17
	I-8275	0.6	6.6	0.011	0.10
Falcata	F-8314	1.2	6.2	0.026	0.21
	F-8315	0.9	6.5	0.014	0.24
White lauan	W-8173	1.4	7.1	0.013	0.09
	W-8174	0.7	6.7	0.015	0.11
EA sawdust	E-8161	1.5	7.2	0.038	0.26
	E-8164	1.8	6.9	0.038	0.18
Coir dust	C-8204	5.1	6.1	0.085	0.21
	C-8205	8.7	6.9	0.108	0.28
Ipil-ipil	P-8222	1.9	6.3	0.045	0.24
	P-8224	1.3	7.0	0.031	0.23

3) 精製による吸着力の変化

Table 5 A-1-30 に精製前後のメチレンブルー脱色力 (M B) 及びヨウ素吸着性能 (I₂) を示した。いずれの精製炭の場合も M B 値は高くなるが特に灰分を多く含む活性炭は精製によりその性能が向上する。また吸着速度も改善される。

Table 5A-1-30

Raw Materials	Sample No.	Before Refining		After Refining	
		M.B., ml/g	I ₂ , mg/g	M.B., ml/g	I ₂ , mg/g
Davao sawdust	D-872	200	1,056	220	1,117
	D-874	155	970	170	1,060
	D-875	190	1,047	210	1,110
	D-8285	185	1,038	200	1,079
IDC sawdust	I-8142	190	1,065	205	1,072
	I-8152	155	1,034	170	1,053
	I-8275	145	1,028	160	1,049
Falcata	F-8314	135	938	160	985
	F-8315	100	915	140	973
White lauan	W-8173	200	1,042	220	1,118
	W-8174	185	1,039	195	1,091
EA sawdust	E-8161	140	983	165	1,022
	E-8164	130	913	150	1,015
Coir dust	C-8204	90	851	130	931
	C-8205	90	876	135	986
Ipil-ipil	P-8222	150	933	200	1,060
	P-8224	135	904	190	1,030

4) 重金属分析結果

Table 5 A-1-3.1 に JWWA 溶出法, すなわち 1N-HCl 溶出法による活性炭中の重金属濃度を示した。

Table 5A-1-31 RESULTS AND DATA ON THE DETERMINATION OF METALLIC IMPURITIES PRESENT IN THE ACTIVATED CARBON SAMPLES BY JWVA AND IN HCl METHODS

(Unit: ppm)

Sample	Method	Ca	Fe	Zn	Pb	Cd
IDC - A	JWVA	19,600	< 1	0.55	< 1.5	0.34
	1 N-HCl	35,800	614	44.6	3.3	0.50
Davao - B	JWVA	25,300	< 1	0.85	1.7	0.55
	1 N-HCl	41,800	584	38.3	7.7	0.80

また Table 5 A-1-3.2 に DAVAO Saw-Dust を原料とした時の重金属含有量について原料から精製粉末活性炭にいたる各工程での試料について求めた値を示した。

Table 5A-1-32

(Unit: mg/kg)

Davao sawdust	Ash, %	Ca	Mg	Zn	Fe	Mn	Cu	Ni	Pb	Cr	Cd	As
Sawdust	1.1	1,875	165	4.5	60	5.5	1.7	< 1.2	< 5	< 0.5	< 15	-
Char	3.4	6,362	593	19.3	294	23.0	7.4	2.6	15	1.0	< 16	-
Activated carbon	5.4	18,830	2,092	51.9	774	73.0	8.8	5.0	< 8	5.0	37	0.2
Refined Product	1.0	215	72	8.0	68	1.3	8.0	< 1.2	< 5	1.2	< 15	< 0.2

Table 5 A-1-33 に試験に用いた炭化物の重金属含有量測定値を示した。また比較のため、日本産の針葉樹類及び広葉樹を原料とした炭化物の重金属含有量測定値を求め合せて示した。

Table 5A-1-33

(Unit: mg/kg-char)

Char Raw Material	Ash, %	Ca	Zn	Fe	Cu	Pb	Cr	Cd
Ipil-ipil	5.7	10,150	18	2,500	22	15	<1	<15
IDC sawdust	2.6	5,625	22	1,050	6	<5	<1	<15
EA sawdust	5.2	3,950	10	1,050	5	<5	9	<15
White lauan	2.7	8,075	5	725	3	<5	<1	<15
Falcata	3.5	9,700	27	1,022	<1	32	<1	<15
Japanese coniferous woods	1.5	2,200	32	472	<1	<5	<1	<15
Japanese broad-leaved woods	1.0	890	12	135	<1	<5	<1	<15

原料木材中に含まれる重金属は炭化工程、賦活工程で酸化、還元等の反応を受けるが、総量では大きな変化はない。しかし一方で揮発性成分の燃焼等により原料が減量するため見かけ上重金属含有量測定値は炭化、賦活によって濃縮されて高濃度となる。精製試験では賦活物中の灰分・重金属類等を鉍酸により洗浄・除去することにより、高純度を要求される医薬品等の規格に十分適合可能なことを確認した。また精製により賦活物の吸着性能も向上した。Table 5 A-1-34 に本試験で得られた精製粉末活性炭の分析例を示した。

Table 5A-1-34

Raw Material	IDC sawdust	Davao sawdust	Unit
Methylene blue decolorizing power	220	240	ml/g
Iodine adsorbability	1,104	1,148	mg/g
ABS value	19	14	
Weight loss on drying	0.7	0.7	%
Ignition residue	0.8	0.9	%
Chlorides	0.01	0.01	%
Ferrous metal	0.009	0.006	%
pH	6.6	7.0	
Water soluble substances			
Arsenic	< 0.2	< 0.2	ppm
Screen residue (74 micron)	3.9	2.7	%

5.6 結 言

本試験は通産省が推進している国際産業技術事業（ITIT）の一環として北海道工業開発試験所とフィリピン国立科学研究所（NIST）による南洋材を原料とする高性能粉末活性炭製造法についての基礎研究に基づき、ミゼットプラントをNIST内に設置し、フィリピン各地より採取した原料木材、おが屑を原料とする粉末活性炭の製造に関する工業化データを得ることを目的とした。このため本試験に先立ち、NIST研究所内に、商業スケールの約5分の1のスケールの炉及び原料炭化物を製造する炭化炉等を建設した。また活性炭の評価についても、吸着性能試験、純度試験等経験を必要とする分析操作が多いため、NISTメンバーの日本における研修等も行われた。活性炭は原料依存性の高い生産物で、活性炭1トンを製造するためには原料おが屑約16トン（B.D.）を必要とする。本試験に用いた原料も全量150m³を超えており、この中にはミンダナオ島よりコンテナによる輸送を行った原料もある。

以下に本試験のまとめを述べた。

1) 原 料

I.A.に記された原料及び、すでに有望とされていた他の樹種を加え、製材が行われている樹種については製材所よりおが屑を調達し、また製材量の少ない樹種については破碎しておが屑を調製して試験に供した。

各原料の強熱残分（灰分）は日本産木材に比較してやや多く、またかさ密度の高い樹種は賦活の速度が遅い傾向を示した。しかし賦活物の洗浄、賦活条件の調節により各原料より市場に供給可能な品質を持った粉末活性炭の製造ができた。このうちラワン類から製造される粉末活性炭は特に純度・吸着性能も優れ、またラワン類は製材所からおが屑として入手可能なため原料の調整が不要で経済性からも有用であることがわかった。

2) 炭 化

炭化には平炉型炭化装置を用いた。製材所あるいは廃材の貯場は必ずしも工業地域とは考えられず、むしろ山間部等も考えられるため、機械装置や燃料をあまり必要とせず、制御等も少ない現地に適応した炭化装置を選定した。平炉は着火時を除けばすべて自然式で動力もほとんど不要である。着火には端材・炭等が使用できた。従って自給が可能と考えられた。本試験では炭化条件の解析用及び炭化炉内の温度測定用に特に測定器等を設置した。また廃ガスは、実用規模であれば、自然も可能と考えられる。

各樹種の炭化試験では、原料中の水分・粒度による影響が大きく、廃熱や天日を利用した乾燥試験、カンナ屑やチップ等粒径の大きな原料を混合した炭化速度試験を行ってこれらの対策を検討した。その結果炭化によって得られる各炭化物の収量は約25%であり、また炭化炉1m²当たりの製造量は約0.5 kg-char/m² hrとなりこの値は日本にお

ける平炉稼働実績にはほぼ等しい値である。

3) 賦 活

本試験に用いた施回型流動賦活炉は特に賦活ガス組成及び空気量の調整、炉内温度、炭化物の滞留時間等を含めた詳細な条件を容易に設定できるため、各炭化物の性状を生かした賦活条件と必要な賦活物の性能、あるいは使用目的に適した賦活条件が適当に設定できることがわかった。

吸着性の指標としてメチレンブルー脱色力を用いた場合、脱色力と賦活物の収量との関係は Table 5A-1-22 のような相関式で得られ、ラワン類が脱色力及び収率ともに高い数値を示し、例えば収率 25% においてメチレンブルー脱色力が 180~200 ml/g であった。

Fig. 5A-1-41 に日本で用いられている粉末活性炭の主な用途と用いられている粉末活性炭の一般的吸着性能を参考に示した。

Fig. 5A-1-41

Principal Uses	Methylene Blue Decolorizing Power (ml/g)	
	150	200
Waste water treatment	150 - 180	180 - 200
Water purification	180 - 200	200 - 220
Oils and fats	180 - 200	200 - 220
Sugar	200 - 220	220 - 240
Amino acid	200 - 220	220 - 240
Medical drug	220 - 240	240 - 260
Sake	220 - 240	240 - 260
Industrial chemicals	200 - 220	220 - 240

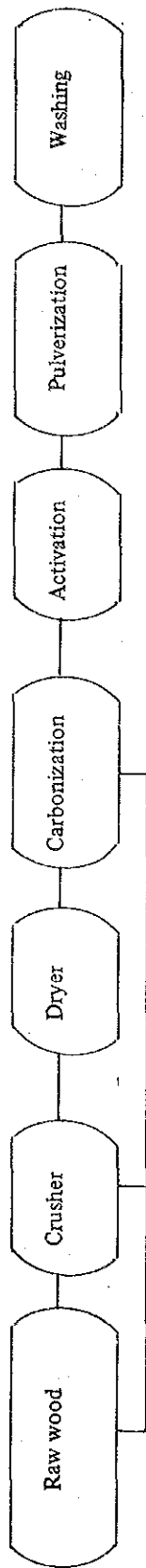
4) 精 製

精製は広義では活性炭を鉱酸で洗浄し必要に応じて、スラリー状で中和、脱水、乾燥工程等を行う精製処理まで種々の処理が考えられる。本試験では今後フィリピン経済の発展に伴ない、活性炭需要も高級化が予想され、また輸出の際外国の諸規格に適合するかどうかを判定するため、ラボスケールの精製試験を行った。この結果、現在日本で用いられている高級粉末活性炭と同等の活性炭が製造可能であり、また薬用炭、食品添加物等の諸規格、国際規格等にも適合可能なことが明らかになった。炭化、賦活の連続試験を約 30 日にわたり行い装置および製品性能とも安定した操業が行われた。

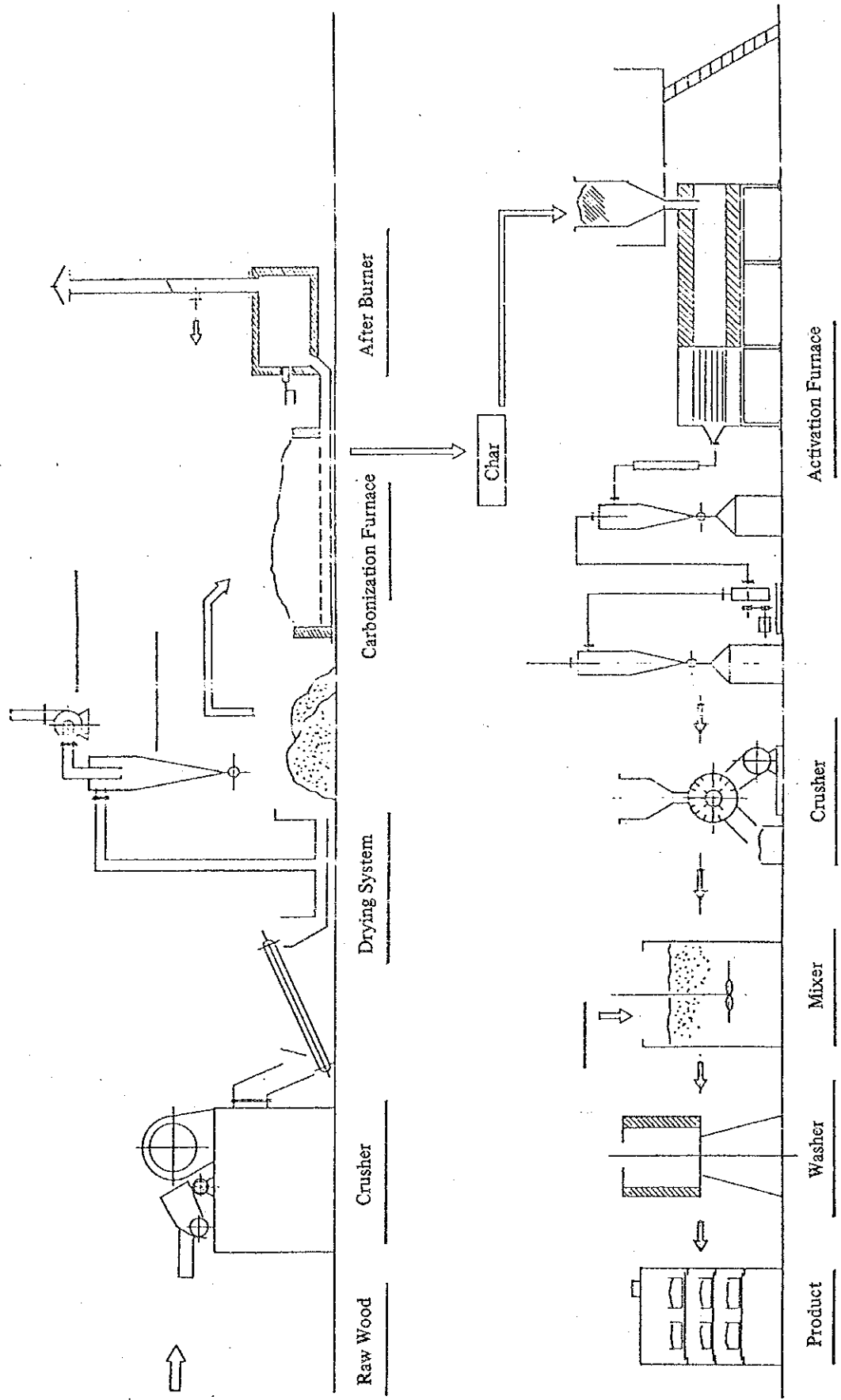
以上に述べた通り小規模プラントによる炭化及び賦活試験によって南洋材の廃材・おが屑等を利用した粉末活性炭製造が可能であり、その品質は優れたものであることが明らかになった。

別途に、プラントのフローシート、装置キャパシティ、賦活炉の物質収支図、賦活炉レイアウト、粉末活性炭製造工程図、原料、炭化物及び賦活物の走査電子顕微鏡写真、内部表面積とメチレンブルー脱色力及びヨウ素吸着量の関係を示した。

FLOW SHEET, MATERIAL BALANCE AND EQUIPMENT SPECIFICATIONS

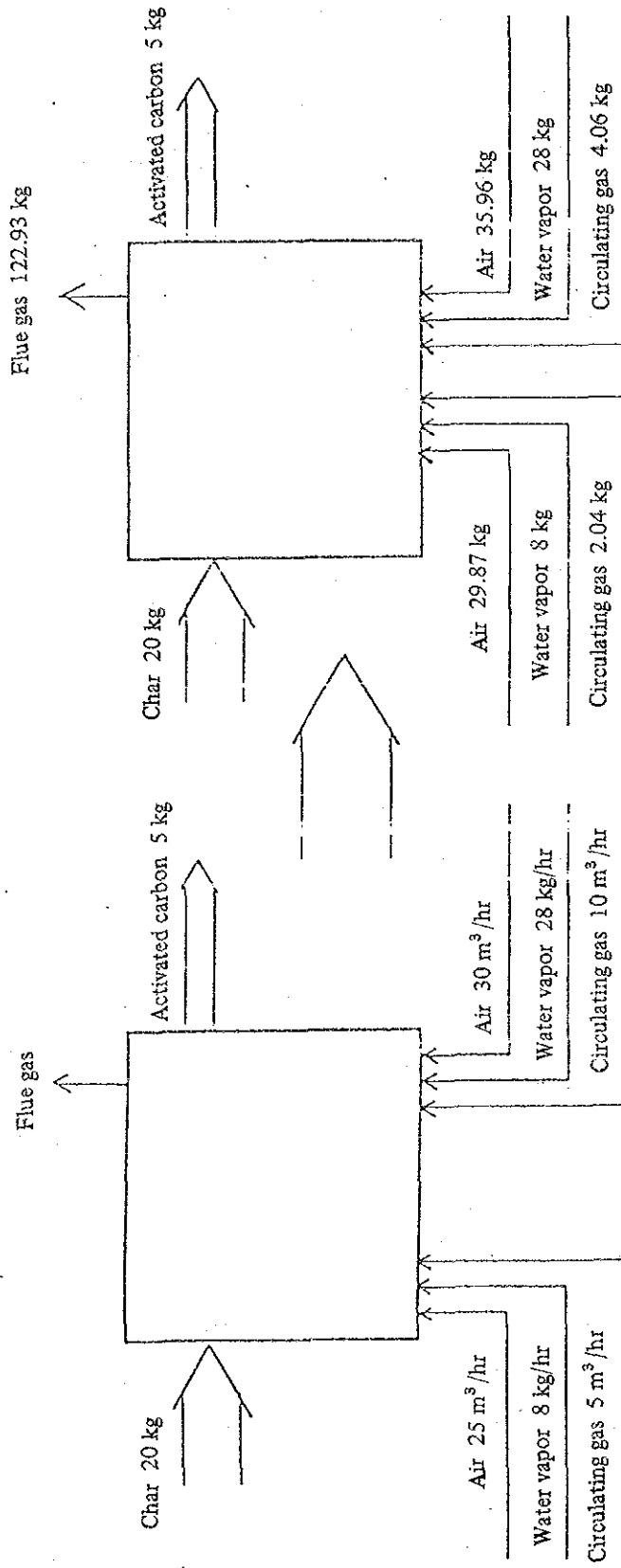


Capacity	0.7 m ³ /hr	100 kg/hr (40% moisture)	120 kg/day	5 kg/hr	5 kg/hr	0.5 kg/hr
Material balance	Bone dry sawdust 100 kg	Bone dry sawdust 100 kg	Bone dry charcoal 25 kg	6.25 kg	6.25 kg	6.0 kg
Name of equipment	Sawdust machine	Draft dryer	Open hearth furnace	Activation furnace	Grinding mill	
Specification	Akita wood (stump) MC-10 W500, L750, H950 cm 7.5 kW	Products of Hoknetsu Carbon Co. Air flow rate: 600 m ³ /min Drying rate: 100 kg/hr	Downstream type W1.5, L2.7, H0.6 m 2 units	Circular fluidizing bed type	Hammer mill type	With acid treatment tank and setter Centrifugal dehydration and washing machine

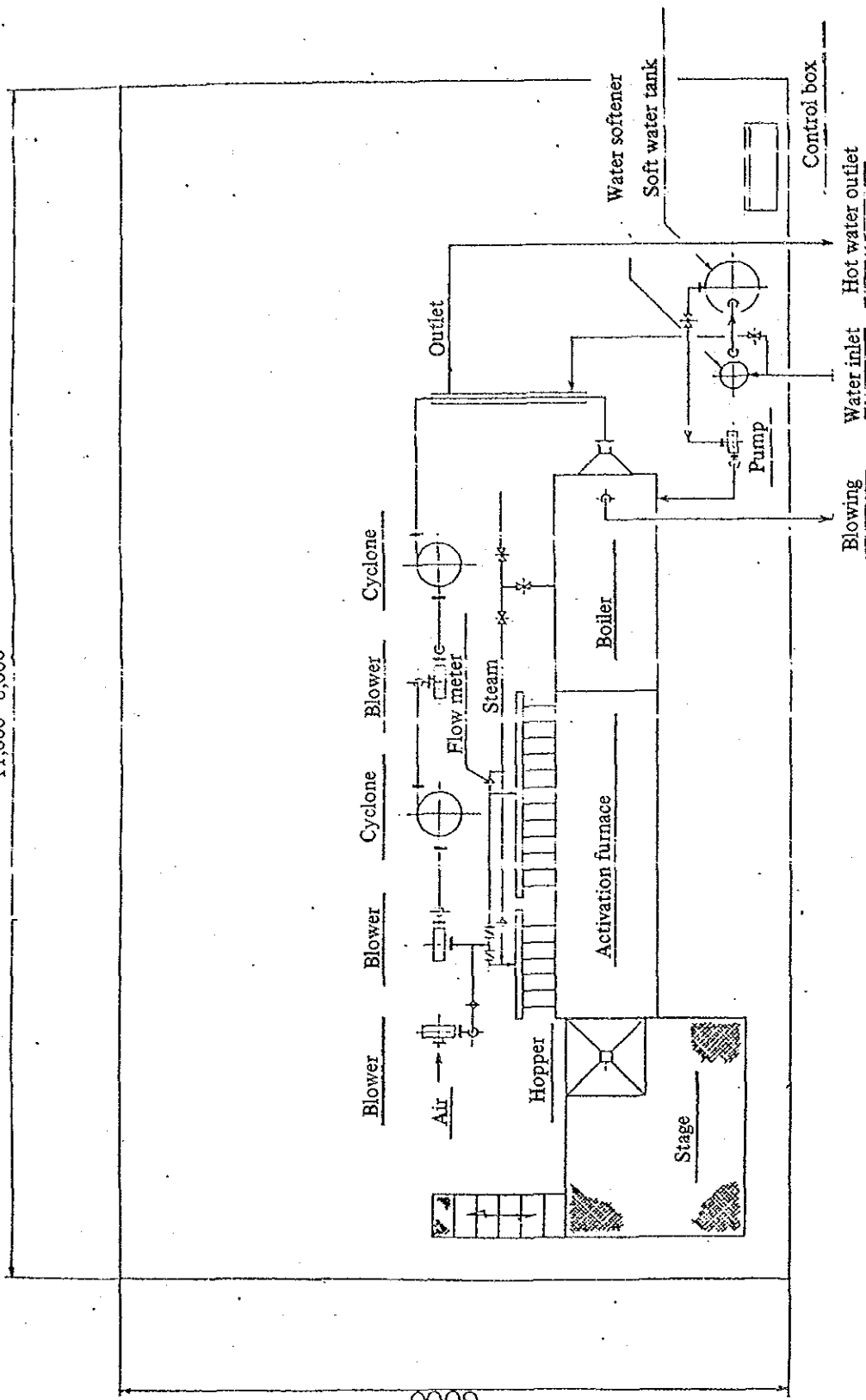


FLOW SHEET

MATERIAL BALANCE OF CIRCULAR FLUIDIZING BED ACTIVATION FURNACE



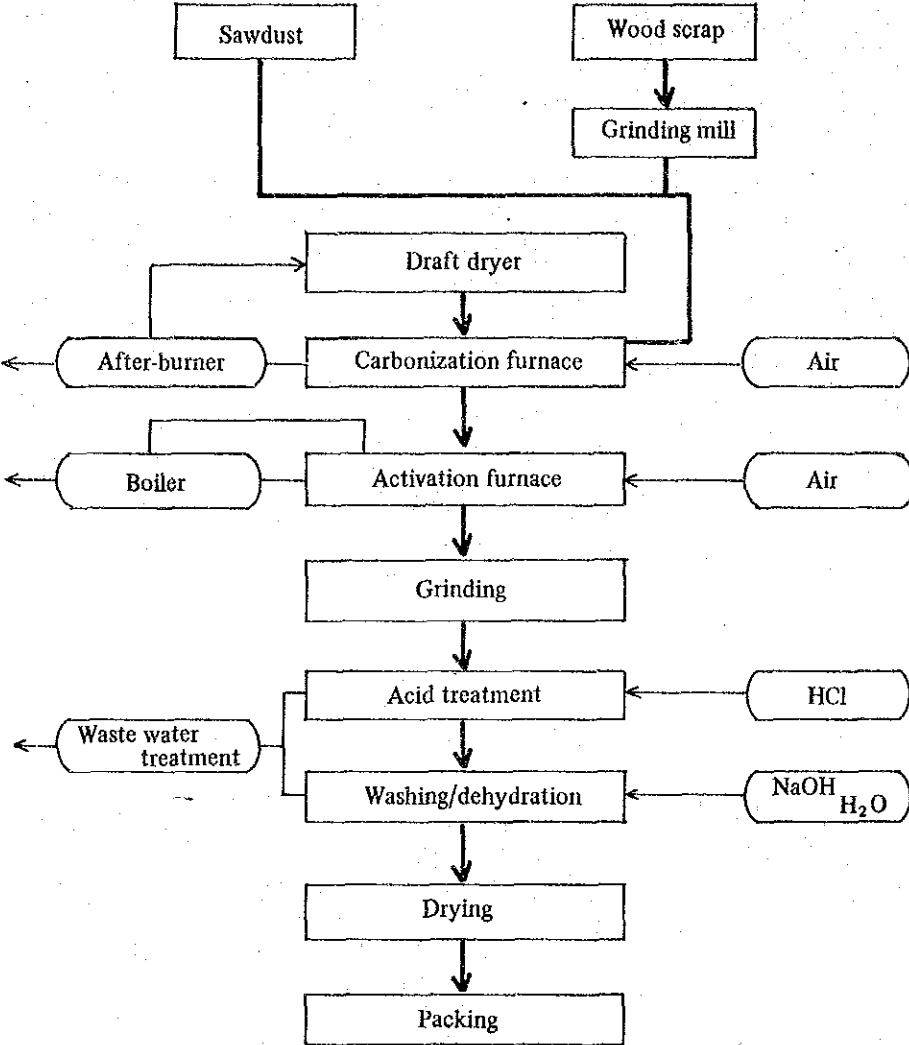
11,000 6,000

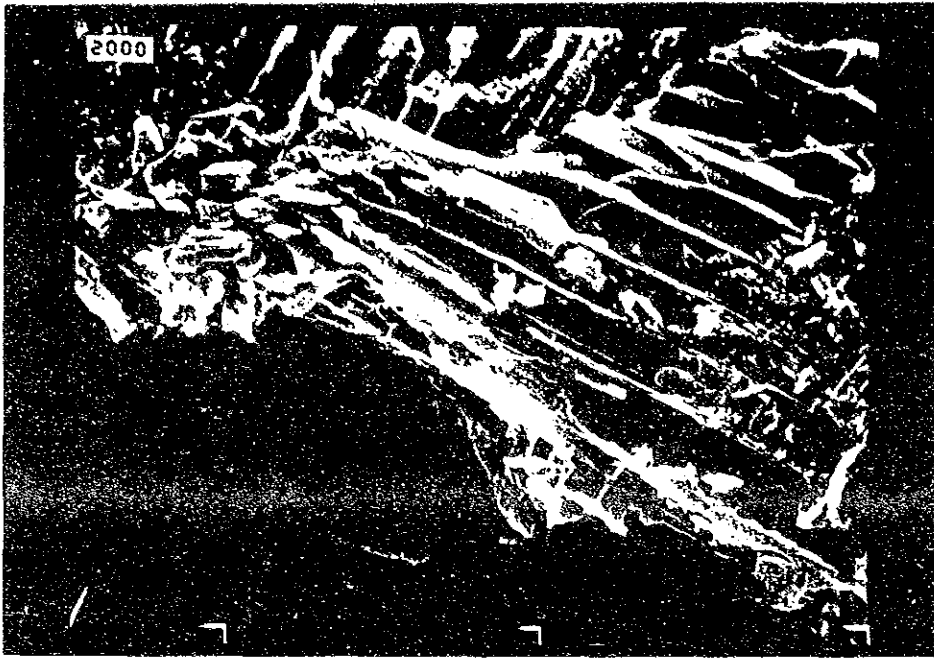


0009

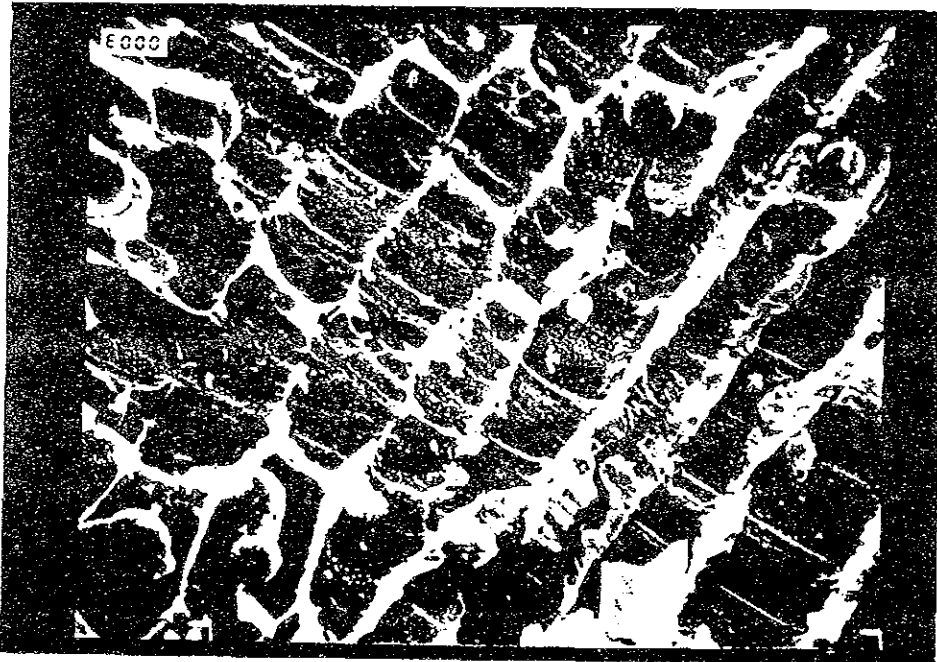
LAYOUT

PROCESS FOR MANUFACTURE OF POWDERED ACTIVATED CARBON

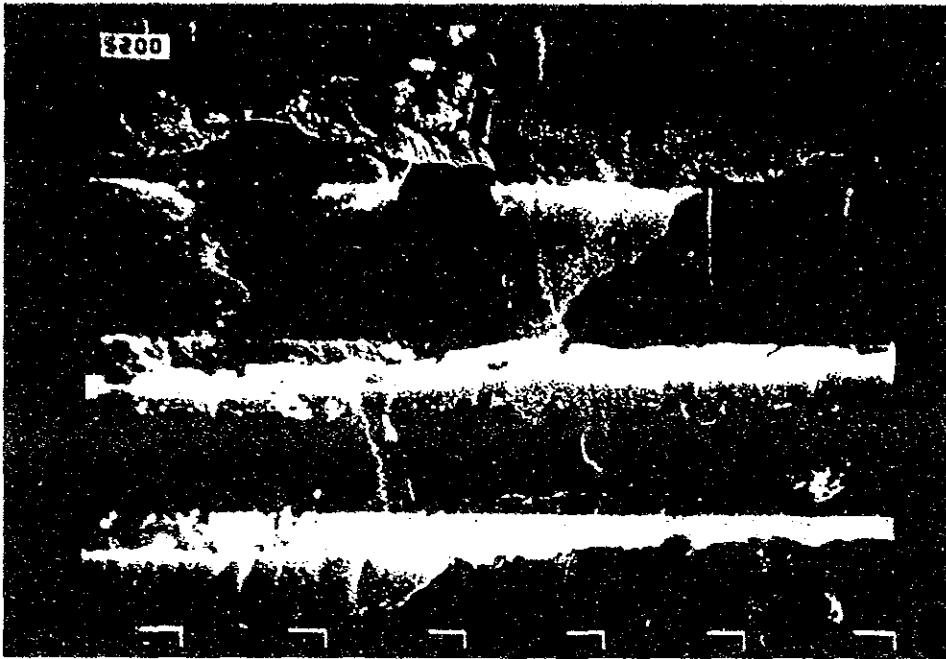




Davao White Lauan - A.C.
x 500

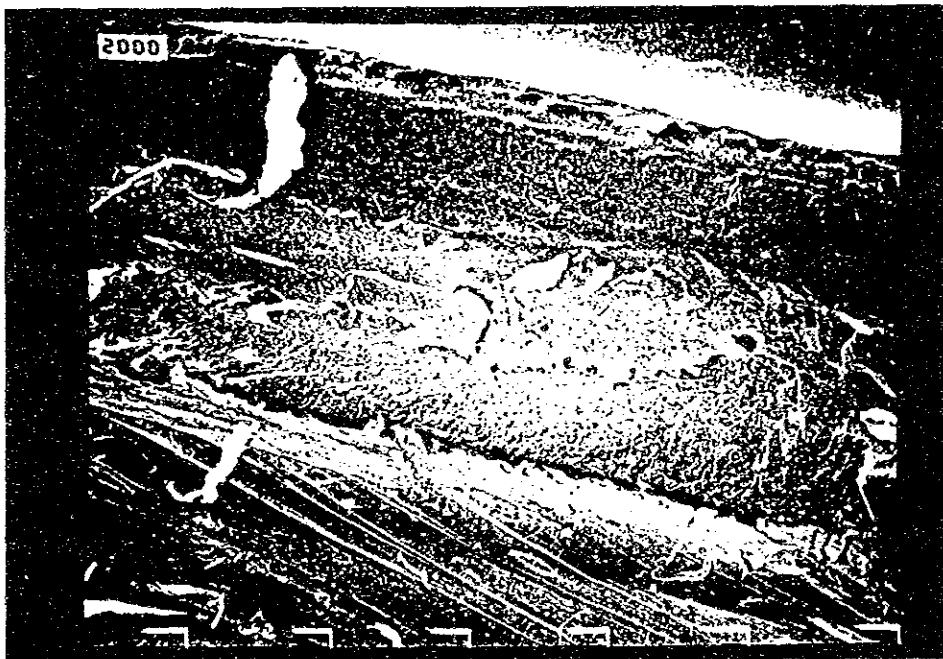


Davao White Lauan - A.C.
x 1,000



Davao White Luan - A.C.

x 2,000



Davao White Luan - Sawdust

x 2,000



Davao White Lauan -- Char

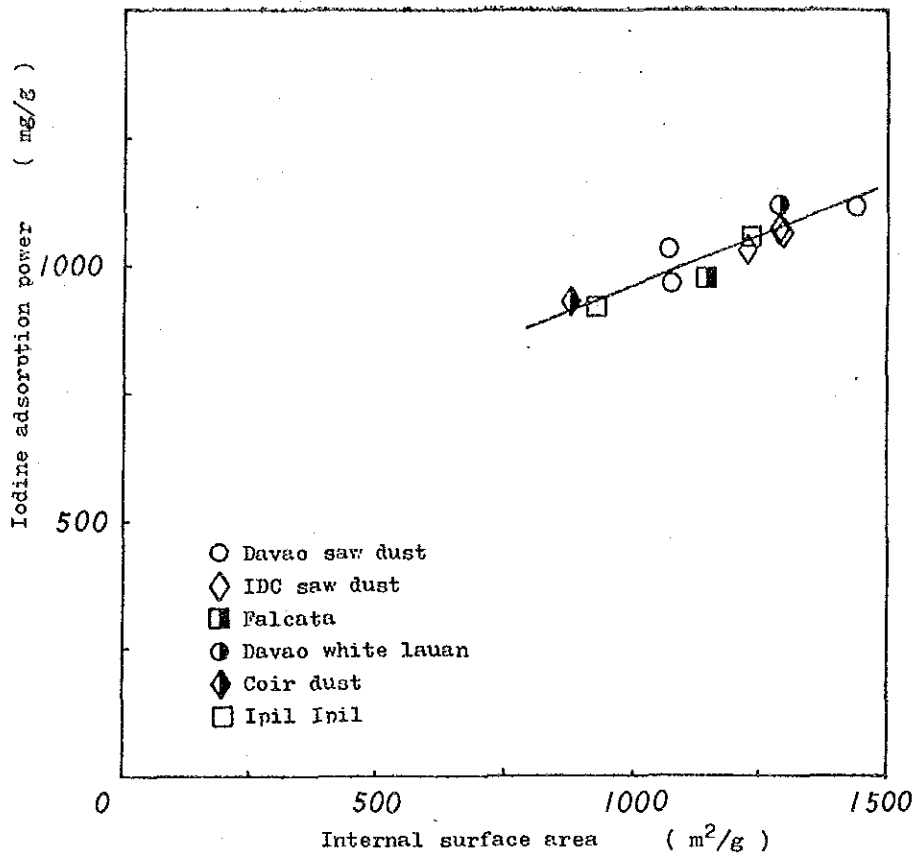
x 2,000



Davao White Lauan -- Char

x 2,000

- Correlation between Internal surface area and Iodine adsorption power



- Correlation between Internal surface area and Methylene blue decolorizing power -

