

造粒活性炭の製造研究

(XI) 蒸煮工程、瀘過工程、造粒工程及び洗浄工程について

野 路 末 吉
和 田 富 清
白 井 強 吉

Study on the preparation of briquetted active carbon.

(Part XI). Digestion, Filtration, Briquetting and Washing.

Sueyosi NOZI
Tomikiyo WADA
kyokiti SIRAI

The previously unreported processes of digestion, filtration, briquetting and washing are described here.

〔I〕 蒸煮工程について

この工程は木屑を塩化亜鉛水溶液中で加熱カキマゼ木屑中へ塩化亜鉛液を滲透せしめ若干の分解、脱水等の化学反応により炭化物とし造粒作業に達せしめるようにする前処理である。この際起る化学反応としては炭水化物類の脱水を主とする外リグニン、樹脂、脂肪、ゴム質、色素その他存在高分子体類の加水分解あるいは縮重合等が考へがえられ複雑多岐な生成物が生ずるものと思われ、これ等が蒸煮液全体にある程度の粘稠性を付与するものである。反応釜としては有蓋鑄鉄製ジャケッ卜付きの適当サイズのオートクレープ型のものでその内面を鉛張りとし温度計、凝縮管、カキマゼ機、マンホール等具備したもので加熱法は水蒸気または油媒体の直接又は間接加熱でよいが本実験に使用したものは5立内容の油加熱のものである。操作法としては塩化亜鉛水溶液に若干の濃塩酸を添加した仕込液を木屑の数倍重とり予じめ液温を60°C辺に暖ためこの中え木屑を加えて液温を液の沸点にて数時間カキマゼ蒸煮する。液は漸次黄カッ色より赤黒色さらに黒色になる。しかし塩化亜鉛の濃度が不適當であつたり、または濃度が十分であつても塩酸を全然添加せぬ時は木屑の赤味はとれず、たとえ外面は少し黒変しても内部は赤味を残し蒸煮は不足となる。この場合濃塩酸を添加するのは塩化亜鉛が水和されて不活性の塩基性塩に化成することを出きるだけ防止し、かつ糖縮合体類の加水分解等の作用にも預るものであり液温の予熱は木屑への塩化亜鉛液の滲透を容易かつ速進するためである。かかる意味において塩化亜鉛の濃度、添加濃塩酸量等につき行った実験例を示すと次のようである、ただし他の条件は一定とした。かくして得られた製品の性質を参考にした。

1) 塩化亜鉛濃度について

塩化亜鉛濃度 (%)	吸着率* ベンゼン(%)	硬度** (%)
58,85	75,20	70,0
56,70	64,30	80,0
50,40	61,30	85,0

44,10		57,00	造粒不能
2) 塩酸の濃度について			
塩酸濃度 (%)	吸着率* ベンゼン (%)		硬度** (%)
0	0		0
0.96	82.90		75.0
1.14	76.40		65.0
1.52	75.70		65.0
1.90	75.20		70.0
3) 蒸煮時間について			
蒸煮時間 (h r)	吸着率* ベンゼン (%)		硬度** (%)
1	57.00		20.0
3	52.50		50.0
5	53.30		80.0

※及び**は最後の製品(仕上)の性質についてのもの。

かくの如く塩化亜鉛の濃度及び塩酸の濃度が蒸煮工程に影響を及ぼす。蒸煮時間も短しか過ぎても勿論不良であるが長く過ぎる必要もない。仕込液の量は主に機械的カキマゼ操作がよく出きるため4~6倍を可とする。蒸煮温度は初めは液の沸点で行っても蒸煮の進行につれ液の粘稠性を増すため段々高くなる。

これ等について多数の実験を行い木屑の炭化程度を観察した。次はその例である。

木屑 (g)	塩化亜鉛濃度 (%)	塩酸濃度 (%)	仕込液量 (g)	炭化物の外観
300	49.0	1.50	1200	黒色
300	50.5	1.70	1290	" "
350	48.5	1.30	1715	" "
300	46.0	1.60	2100	赤味残る
300	50.0	1.15	1800	黒色
300	50.0	0.00	1650	赤味のみ

この工程は本章の初めに記した如く木屑原料より造粒活性炭を製造する時の必須前処理であり特に以降の造粒作業に出きるだけ好適する状態にすることが希ぞまれる。このため蒸煮終末点の判定には若干の経験を要する。要点は木屑内部まで黒色に炭化ししかも木屑の原形をそのまま保持し指間圧にて容易に滑かに崩壊する如きものが揃うことである。

結論を要約すると

- 塩化亜鉛液の濃度は46%以下では蒸煮不十分である。しかし60%以上になると蒸煮過剰となり木屑は微細化し濾過時の損耗多くかつ造粒作業も粘性大となり大変困難となる。
- 塩酸の濃度が2%の時は全く駄目であり大体1~2%で十分である。
- 蒸煮温度は前述の如く少々範囲をもつが差支えない。
- 蒸煮時間も温度により多少の動きがある。
- 仕込量はカキマゼ操作に関係し多少多量用いても差支えない。
- 塩酸の代りに硫酸を試用した時はその後の加熱工程の際、還元反応のため亜硫酸ガス更に硫化水素が発生され製品の性能も劣下する。

以上よりこの工程は塩化亜鉛水流液の濃度は約50%、塩酸濃度は1~2%、温度は120~150°C、

時間は2～6時間、仕込液量は木屑重の4～6倍とすることを作業標準にした。

〔Ⅱ〕 汙過工程について

蒸煮物は遠心分離機にかけて炭化物と液状分を分別する。分離機は廻転数1000～1200/毎分のものであって過剰液状分のふり切れ終るまで行うから汙過残体は大体定重量となり木屑重の2.1～2.4倍である。この際分離機のケーシの内面に80～100メッシュ位の真鍮製鋼を用いるから余り塩化亜鉛液の濃度の高いものを用いた場合や温度のかけ過ぎ、蒸煮時間の長過ぎる操業の場合には蒸煮過剰による木屑の微細化、高分子微粒物の生成のため濾過損失が多くなる。なお液状物には塩化亜鉛として75～80%を含有する故、補強して再使用する。次に実験例を記す。

木屑 (g)	塩化亜鉛 濃度(%)	仕込液 (g)	炭化物 (g)	濾過液 (g)	塩化亜鉛含 有量(%)
300	49.5	1200	720	490	25.1
300	50.5	1290	756	516	23.2
350	48.5	1715	810	890	22.5
300	50.0	1800	726	1060	26.0
300	48.0	2100	720	1300	24.5

〔Ⅲ〕 造粒工程について

この工程は前工程にて得られた炭化物を造粒機にかけて一定のサイズに成型する機械的作業である。造粒機関係の機器は従来より電極製造面や近來はプラスチック工業または多量生産の成型触媒製造等に使われているが堅型のもの横型のもの、押出式のもの、スクリー式のものスクリー式でも単一螺子、複螺子のもの等があり機械構造学的には種々研究されているけれども対象装填物の比粘性が関係するため、かかる点にて未だ十分な数学的説明がされていない、特にスクリー式のものにおいてその感が強いと云われている。従って実際的には経験上、製品に可及的適合するように設計したものが使われている。この実験でも適当なものを製作または簡単に手動式肉切り機の如きものを改良したものである。ただしノズルの孔径は製品のサイズ上、6mmとし孔数はノズル板(出口)の大きさにより適当数とする。一般にこの成型作業は実際上なかなか悩まされる問題であるが造粒炭の場合でもその例外でなかった。押出式のもの是一般に熔融体か又は微粉末体に粘結剤を混和し強圧で押出すから可成り荷重を使用しうがスクリー式のものには螺子の齒型およびピッチが関係し一定の限度が関係つけられる。このため木屑炭化物の如きは炭化物の良否が直接ここに響き前章記述の如き理想的(可及的)終末点を希望するのであるが工業的不均一操作にあつては、かかる状態を木屑全体に求めることはなかなか困難なことである。この困難を克服是正するため造粒に先きだち使用造粒機で先ず練り合せ作業を行い十分目的を果すことができた。練り合せ作業はゴム工業やプラスチック工業、ペイント工業等にも行われているロール掛け作業の一部と考へがえられ物質の微細化がもたらす分子間の可塑化を促がす一種と思われる。特に本炭化物の如きは、かくすることにより炭化物同志は勿論これに付着含有する塩化亜鉛、有機分解生成物等がより密接しあい、これを行わぬものよりも遙かに成型し易くなるものと考へがえられる。次に造粒工程作業における歩留りは練り合せと共に殆んど定量的である。次に例を示す。

炭化物 (g)	練り合せ物 (g)	造粒物 (g)
720	715	705
756	750	744
810	810	808

690	690	680
726	726	725
720	718	717

なを参考のために工業化の際、使用した中型造粒機の一列を記すと次のようなものである。

横型一本螺子スクリュウ式

使用馬力	5HP
スクリュウ廻転数	10~20/分
ノズル孔径	6mm
ピッチ	12cm
ノズル板(直径)	250mm
孔数	60

〔Ⅳ〕 洗浄工程について

賦活工程を終った賦活物は 亜鉛化合物やその他の混在物を固く含有付着している故 まず水洗処理により水溶性物を除くがこの際、温水を用いるとその効果があり作業を速める。次に 10%温塩酸で処理し可溶成分を洗去し最後にこの塩酸分等をよく水洗浄して終わる。この際第1番目に塩酸洗をしても共通イオンの影響か、なかなか金属塩化物は除かれにくい、しかし一応温水で処理するときには水溶性物質の除去のみならず 賦活物の内部まで加水反応が行われ堅硬に含存付着されている塩化物は水酸化物にほぐされ以後の洗浄を容易ならしめるようである。次ぎの塩酸処理はこの水酸化物類を容易に溶去する役目であるから 学理的には濃塩酸がよいが 多少濃度を下げた温塩酸を使用してもよい。最後の水洗作業は残塩酸分等を完全に除去せねばならず、もし不十分なときには仕上乾燥時、塩酸ガスを蒸散する。塩化亜鉛物を出きる丈け回収するため 塩酸処理液は向流洗浄法が希ましい。工業的には洗浄器として廻転式カゴ型のもの、単なる陶器製のカメラ、木槽等が使われるが特殊のものとしては超音波を利用するものもある。しかし水蒸気加熱用ジャケット付 鑄鉄製円錐型のもので横転出きるものがよいようである。この洗浄槽の内面は鉛引きとし下部に多孔板を備え更にもし必要の時には 適当メッシュの防錆鋼カゴを準備しこの中に被洗浄粒物をいれて行うことも出来る、本器は工業時に使用したもので例として参考のため記述した。

文 献

- 1) 野路, 他:本誌, 1(1950); 2(1951); 3(1952); 4(1953); 7(1956); 8(1957); 5(1954).
- 2) 西田:木材化学工業(上) 468 (1946)

(昭和36年11月30日受付)