

No. 8

March 1973

REPORTS OF

THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

北海道工業開発試験所報告

第 8 号

昭和 48 年 3 月

工業技術院

北海道工業開発試験所

流動化法による活性炭の製造に関する研究

目 次

報 文

1. 工業用吸着剤の製造法に関する研究—石炭を原料とする活性炭の製造法—	1
石橋一二, 野田良男, 三井茂夫	
2. 三井砂川炭による活性炭の製造	11
石橋一二, 野田良男, 三井茂夫 佐々木喜八郎 (三井鉱山)	
3. 攪拌流動層による石炭の乾留	17
新川一彦, 本間専治, 三井茂夫 三宅正志 (北炭化成)	
4. 多段攪拌流動層による石炭の乾留	21
新川一彦, 本間専治, 三井茂夫	
5. 攪拌流動層による石炭の乾留—粗粒炭の場合—	25
河端淳一, 田崎米四郎, 三井茂夫	
6. 攪拌流動層による石炭の乾留—流動化空気中の酸素の反応率について—	28
河端淳一, 田崎米四郎, 三井茂夫	
7. 攪拌流動層による石炭の乾留—装置径のガス側反応率に対する影響について—	34
河端淳一, 田崎米四郎, 新川一彦, 本間専治, 三井茂夫	
8. 4 B—外熱式攪拌流動炉による砂川炭 600℃チャーの流動賦活	38
工藤一至, 細田英雄, 三井茂夫 佐々木喜八郎 (三井鉱山)	
9. 300mmφ連続流動炉による活性炭の製造	42
工藤一至, 細田英雄, 三井茂夫	
10. 多段攪拌流動層による活性炭の製造試験	48
新川一彦, 本間専治, 河端淳一, 田崎米四郎, 三井茂夫	
11. 630mmφ流動炉による活性炭の製造	51
工藤一至, 細田英雄, 本間専治, 三井茂夫 奈良恭二*, 佐々木喜八郎*, 辰元克充* 小松賢至* (* 三井鉱山)	
12. 活性炭製造装置のスケールアップについて	83
山口賢治 (理化学研究所)	
13. 併流多段流動層について	93
河端淳一, 田崎米四郎, 三井茂夫	

14. 併流多段流動層の応用—活性炭原料の製造—	96
田崎米四郎, 河端淳一, 三井茂夫	
15. 併流多段流動層の応用—活性炭の製造—	98
田崎米四郎, 河端淳一, 三井茂夫	
16. 500 mm ϕ 併流 2 段流動炉による活性炭の製造試験	101
河端淳一, 田崎米四郎, 新川一彦, 本間専治 工藤一至, 細田英雄, 石橋一二, 野田良男 三井茂夫	
17. 養豚センター排泄物の処理に関する研究—し尿汚泥炭化物を原料とする工業用吸着材 の製造法	108
石橋一二, 野田良男, 三井茂夫 矢本有季朗(矢本商事), 佐々木信子(片倉チッカリン)	
18. 豚糞の流動炭化	114
新川一彦, 本間専治, 三井茂夫 矢本有季朗(矢本商事)	
19. ホンゲイ無煙炭を原料とする活性炭製造試験	116
石橋一二, 野田良男 辰元克充(三井鉱山)	
20. ヘムロックを原料とする活性炭の製造法	123
石橋一二, 野田良男, 三井茂夫 薄葉芳郎(三藤鉄工)	
21. パルプ廃棄物の利用法	128
石橋一二, 野田良男, 細田英雄, 三井茂夫 紺谷雅文(王子製紙)	
22. C. F. パルプを原料とする活性炭の製造	138
石橋一二, 野田良男 渋谷梅吉(本州製紙)	
23. 重質油分解残渣を原料とする活性炭	145
石橋一二, 野田良男, 三井茂夫 高倉一郎(日本ゼオン)	
24. バーク(針葉樹々皮)を原料とする活性炭の製造	148
河端淳一, 田崎米四郎, 三井茂夫	
25. プラスチック廃棄物の利用法に関する研究—ポリ塩化ビニル(PVC)廃棄物より 活性炭の製造	150
石橋一二, 野田良男, 三井茂夫 高倉一郎(日本ゼオン)	
26. 廃タイヤを原料とする活性炭の製造	155
細田英雄, 新川一彦, 石橋一二, 三井茂夫	

技術資料

1. 予熱脈動空気による石炭の酸化	160
工藤一至, 細田英雄, 三井茂夫	

2. 攪拌流動層による石炭の空気酸化.....	165
工藤一至, 細田英雄, 三井茂夫	
3. 活性炭による染色廃水の処理について.....	169
石橋一二, 野田良男	

附 録

対外業務一覧および既往の研究発表等

1. 共同研究, 技術指導, 受託研究.....	173
2. 既往の研究発表.....	174
3. 発明および考案.....	175

使用記号.....	176
-----------	-----

附 記.....	177
----------	-----

Production of Activated Carbon with a Fluidized Bed

—Process and Reactor Design—

Contents

Papers

1. Production of Activated Carbon from Coal in Fluidized Bed Reactors	1
Katsuji ISHIBASHI, Yoshio NODA, Shigeo MITSUI	
2. Production of Activated Carbon from Sunagawa Coal	11
Katsuji ISHIBASHI, Yoshio NODA, Shigeo MITSUI, Kihachiro SASAKI* (* Mitsui-Mining)	
3. Low Temperature Carbonization of Coal in Stirred Fluidized Bed	17
Kazuhiko NIKAWA, Senji HONMA, Shigeo MITSUI Masashi MIYAKE* (* Hokutankasei)	
4. Low Temperature Carbonization of Coal in Stirred Multi-stage Fluidized Bed	21
Kazuhiko NIKAWA, Senji HONMA, Shigeo MITSUI	
5. Low Temperature Carbonization of Coal in Stirred Fluidized Bed —On 2—4 m/m Particles—.....	25
Junichi KAWABATA, Yoneshiro TAZAKI, Shigeo MITSUI	
6. Low Temperature Carbonization of Coal in Stirred Fluidized Bed —On Conversion of Oxygen of Fluidizing Air—	28
Junichi KAWABATA, Yoneshiro TAZAKI, Shigeo MITSUI	
7. Low Temperature Carbonization of Coal in Stirred Fluidized Bed —Effects of the Tower Diameter on Conversion	34
Junichi KAWABATA, Yoneshiro TAZAKI, Kazuhiko NIKAWA, Senji HONMA, Shigeo MITSUI	
8. Production of Activated Carbon from Coal in 100 m/m ϕ Stirred Fluidized Bed.....	38
Kazuyoshi KUDO, Hideo HOSODA, Shigeo MITSUI, Kihachiro SASAKI* (* Mitsui-Mining)	
9. Production of Activated Carbon from Coal —Pilot Plant Operation in a 300 m/m ϕ Fluidized Bed—	42
Kazuyoshi KUDO, Hideo HOSODA, Shigeo MITSUI	
10. Production of Activated Carbon from Coal —Pilot Plant Operation in Stirred Multi-stage Fluidized Bed—	48
Kazuhiko NIKAWA, Senji HONMA, Junichi KAWABATA, Yoneshiro TAZAKI, Shigeo MITSUI	
11. Production of Activated Carbon from Coal —Pilot Plant Operation in a 630 m/m ϕ Fluidized Bed—	51
Kazuyoshi KUDO, Hideo HOSODA, Senji HONMA, Shigeo MITSUI	

	Kyoji NARA*, Kihachiro SASAKI*, Katsunobu TATSUMOTO*, Kenji KOMATSU* (* Mitsui-Mining)	
12.	Scale-up of Reactor for the Production of Activated Carbon	83
	Kenji YAMAGUCHI (Rikagaku-Kenkyusho)	
13.	Cocurrent Multi-stage Fluidized Bed	93
	Junichi KAWABATA, Yoneshiro TAZAKI, Shigeo MITSUI	
14.	Application of Cocurrent Multi-stage Fluidized Bed	
	—Carbonization of Coal—	96
	Yoneshiro TAZAKI, Junichi KAWABATA, Shigeo MITSUI	
15.	Application of Cocurrent Multi-stage Fluidized Bed	
	—Production of Activated Carbon from Coal—	98
	Yoneshiro TAZAKI, Junichi KAWABATA, shigeo MITSUI	
16.	Production of Activated Carbon from Coal	
	—Pilot Plant Operation in a 500 m/m ϕ Cocurrent Two-stage Fluidized Bed—	101
	Junichi KAWABATA, Yoneshiro TAZAKI, Kazuhiko NIIKAWA, Senji HONMA, Kazuyoshi KUDO, Hideo HOSODA, Katsuji ISHIBASHI, Yoshio NODA, Shigeo MITSUI	
17.	Production of Activated Carbon from Pig-dung	108
	Katsuji ISHIBASHI, Yoshio NODA, Shigeo MITSUI, Yukio YAMOTO* (* Yamoto-Company) Nobuko SASAKI** (** Katakura-Chikkarin)	
18.	Carbonization of Pig-dung in Stirred Fluidized Bed	114
	Kazuhiko NIIKAWA, Senji HONMA, Shigeo MITSUI, Yukio YAMOTO* (* Yamoto-Company)	
19.	Production of Activated Carbon from Hongay Coal.....	116
	Katsuji ISHIBASHI, Yoshio NODA, Katsunobu TATSUMOTO* (* Mitsui-Mining)	
20.	Production of Activated Carbon from Hemlock	123
	Katsuji ISHIBASHI, Yoshio NODA, Shigeo MITSUI Yoshiro USUBA* (* Santo Iron)	
21.	Production of Activated Carbon from Waste Pulps.....	128
	Katsuji ISHIBASHI, Yoshio NODA, Shigeo MITSUI, Masabumi KONYA* (* Ooji-Paper)	
22.	Production of Activated Carbon from C. F. Pulp.....	138
	Katsuji ISHIBASHI, Yoshio NODA, Umekichi SHIBUYA* (* Honshu-Paper)	
23.	Puoduction of Activated Carbon from Heavy Oil Residue	145
	Katsuji ISHIBASHI, Yoshio NODA, Shigeo MITSUI, Ichiro TAKAKURA* (* Nihon-Geon)	
24.	Production of Activated Carbon from Bark.....	148
	Junichi KAWABATA, Yoneshiro TAZAKI, Shigeo MITSUI	
25.	Production of Activated Carbon from Poly Vinyl Chloride.....	150
	Katsuji ISHIBASHI, Yoshio NODA, Shigeo MITSUI, Ichiro TAKAKURA* (* Nihon-Geon)	

26. Production of Activated Carbon from Waste Tire	155
Hideo HOSODA, Kazuhiko NIKAWA, Katsuji ISHIBASHI, Shigeo MITSUI	

Informations

1 . Oxydation of Coal in Pulsing Air Flow.....	160
Kazuyoshi KUDQ, Hideo HOSODA, Shigeo MITSUI	
2 . Oxydation of Coal in Stirred Fluidized Bed.....	165
Kazuyoshi KUDO, Hideo HOSODA, Shigeo MITSUI	
3 . Purification of Dyestuff Water by Activated Carbon	169
Katsuji ISHIBASHI, Yoshio NODA	

Synopsis

工業用吸着剤の製造法に関する研究

石炭を原料とする活性炭の製造法

石橋 一二・野田 良男・三井 茂夫

1 ま え が き

近年各種の鉱工業の発展は急激な環境汚染をもたらした。我々はこれらの公害防止を目的として、従来から空気浄化、溶剤回収、脱臭などに優れた吸着性を有する活性炭、特に液相用活性炭の製造法について検討を行ってきた。液相用活性炭として要求される重要な性質の一つとしては単に表面積の大きいばかりでなく、吸着質の孔内の拡散速度が大きくかつ高分子量物質をも吸着できる数10Å以上の比較的大きい細孔の多いことが指摘されている¹⁾²⁾。しかし活性炭の性能は原料の種類、炭化および賦活工程により著しく左右されるため必ずしも目的とする品質の製品が得られず、特に製造条件と活性炭の物性との関連性については研究例³⁾は少ない。また従来の研究では工業化への装置的配慮、および原料供給を勘案した研究が少ない。従って基礎実験で優れた性能の製品が得られても工業化を行なう段階で予想される製品ができない場合が多い。我々は工業用吸着剤としての液相用活性炭製造法として、各種の原料を使用し、当所における無煙燃料製造中間試験(昭和37年)以来の流動層技術を用いた炭化、および賦活による活性炭の製造を試みてきた。特に炭化は従来の方法と異なり、不活性ガス中でなく空気中を行なうため、燃焼熱で反応温度を制御維持できる特徴をもち処理が非常に簡単で経済的であり、また結果としてマクロポアの発達した液相用(メチレンブルー、DBSなどは半径1,000Å以上のマクロ孔はあまり必要でない)として比較的吸着質の分子径の大きなものにも適用できると考えられる活性炭を製造できる見通しを得た。本報では、非粘結炭、弱粘結炭を原料とし、吸着剤の充填層中における拡散抵抗をも考慮して、粒径0.5~1.0mmの破碎活性炭の製造を検討した。

2 実 験

2・1 試験調整および炭化方法

実験に供した石炭は、太平洋炭(非粘結炭)、幌内炭(弱粘結炭)、砂川8番上層炭(弱粘結炭)の三炭種である。これらをロータリードライヤーで水分含有率5%程度に乾燥し、粒径2mm以下のものを使用した。

表1に工業分析値を示す。

表1 原料石炭の工業分析

試料石炭	水分 (%)	灰分 (%)	VM (%)	FC (%)	B. No.
太平洋炭	5.31	7.90	45.60	41.19	—
幌内炭	2.59	5.49	46.70	45.52	—
砂川8番上層炭	3.10	6.70	42.20	48.00	5.0

VM: 揮発分, FC: 固定炭素
B. No.: 粘結性指数

炭化には、自燃式攪拌流動炭化炉(レトルトの径155mm、高さ750mm)を用いた。⁴⁾装置の概略を図1に示す。分散板の間口比0.5%, 穴径1.0mm、攪拌機回転数16 r. p. m. である。

原料としての太平洋炭は600℃および800℃、幌内炭は460℃で、砂川8番上層炭は430℃で炭化し、粒径0.5~1.0mmに整粒して賦活用炭化物(以下炭化物と略す)とした。炭化物の性状を表2に示した。

2・2 賦活装置および賦活方法

賦活装置は、内径40mm、高さ600mmの透明石炭管で中心部に石炭製分散板を有し、外熱で温度制御する回分式流動炉である。賦活温度は700~900℃、賦活ガスは水蒸気で、蒸気供給量は1.5 g/minとし、毎回40grの炭化物を賦活した。図2に実験装置の概略を示した。

賦活方法は、まず炭化物を上部試料口より投入する。

(2)

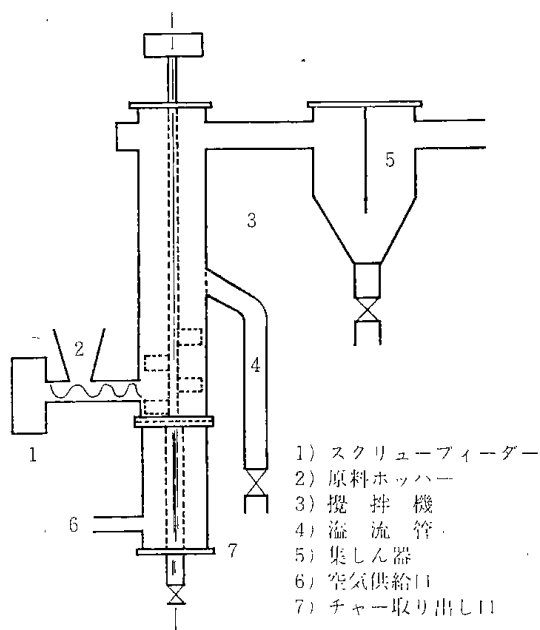


図1 連続流動層炭化装置

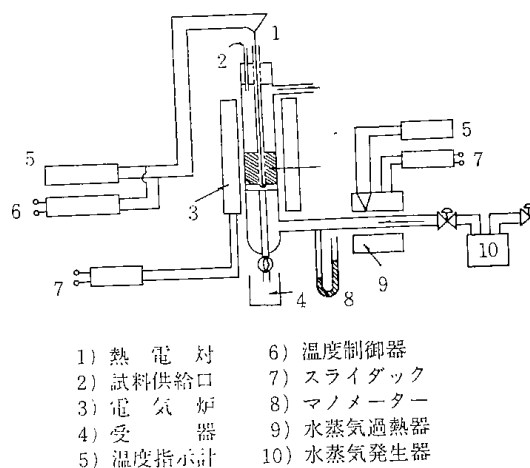


図2 回転式小型流動炭化装置

続いて窒素ガスを装置下部より送入し炭化物が流動状態を保つようにその流量を調整する。次に炭化物を温度調節によって約30分で所定の温度まで昇温し、この時流動化ガスをただちに過熱水蒸気に変換する。反応

表2 炭化物の工業分析

Coal 試料石炭	炭化温度 (°C)	水分 (%)	灰分 (%)	VM (%)	FC (%)	収率 (%)	表面積 (m ² /g)
太平洋	600	2.25	16.15	17.27	64.38	47	51
太平洋	800	2.21	21.81	8.41	67.58	35	17
幌内	460	4.19	6.70	28.75	70.36	63	23
砂川	430	1.92	7.50	32.74	58.29	80	22

VM: 揮発分, FC: 固定炭素

終了後、再び窒素ガスに切換へ上部より挿入した熱電対保護管を引き上げることによって下部の試料受器に賦活物を得ることができる。使用した反応炉の消費電力は、約4.5KW/Hである。蒸気発生量は、ボイラーの加熱電流電圧によって制御した。

2・3 メチレンブルー吸着能

(1) メチレンブルー溶液の調整はJISK-1470に準拠した。試料0.2grに濃度300mg/lのメチレンブルー溶液の適当量を入れ30分振盪後、分光光度計によって波長665mμにおける吸光度を求め残存濃度より逆算して吸着量を求めmg/gによって表示した。

(2) 内部表面積

柴田化学製SA-200により液体窒素温度における窒素の吸着等温線を求めて、B. E. T. 式より内部表面積を算出した。

(3) 細孔分布

測定には、イタリヤ、カルロエルバ社製水銀ポロシメーターを用いた。細孔半径 $r(\text{\AA})$ に水銀を押し込むのに必要な圧力を P とし、水銀の接触角を 130° 、細孔を円筒と仮定すれば、 $r=75,000/p$ となり、圧力範囲 $1 \sim 1,000 \text{ kg/cm}^2$ で $75 \sim 75,000 \text{\AA}$ 範囲の細孔分布を求めることができる。

(4) カラメル脱色率

カラメル脱色率は、JISK-1470によって行なった。

3 結果および考察

3・1 炭化

本実験での流動層の操作方法としては、先ず約250°Cの空気を流動層に送り、炉内がほぼ200°Cになってから原料を送入する。反応が始まったところで常温空気に切換え所定の層内温度まで昇温する。この場合の温

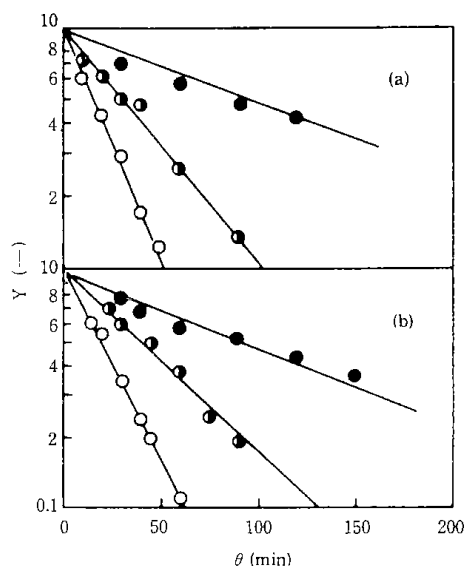
度制御は、温度調節器とこれに連動してスクリーフイダーの回転数を変えるモータとの組合せによる給炭量制御の方式によった。このようにして石炭のプラスチックゾーンで発生する低分子物と酸素による酸化熱を利用して反応温度を維持し炭化を行なったので処理が簡単であり、経済性が良い。また炭化温度は太平洋炭を除き粘着性をもつ他の石炭は炭化中に粘着が起るため乾留温度に限界がある。各石炭について、太平洋炭では600℃、幌内炭では460℃、砂川8番上層炭では430℃炭化を行なった。

これとは別に並列2段の流動層を用い、太平洋炭をさらに高温の350～900℃で炭化することを試みた。⁵⁾ 1段目は前と同様に給炭量制御方法で350～500℃に制御した。2段目は空気量制御方式で500～900℃まで昇温した。参考までにこの800℃炭化物も賦活を行なった。

3・2 賦 活

3・2・1 賦活時間と収率

賦活温度、700、800、850、および900℃における各炭化物の賦活時間 θ と収率 Y の関係を図3～5に示す。



(a) T-600: 太平洋炭 600℃炭化物

(b) T-800: 太平洋炭 800℃炭化物

●: 700℃, ◐: 800℃, ○: 900℃

図3 賦活収率 Y と賦活時間 θ との関係

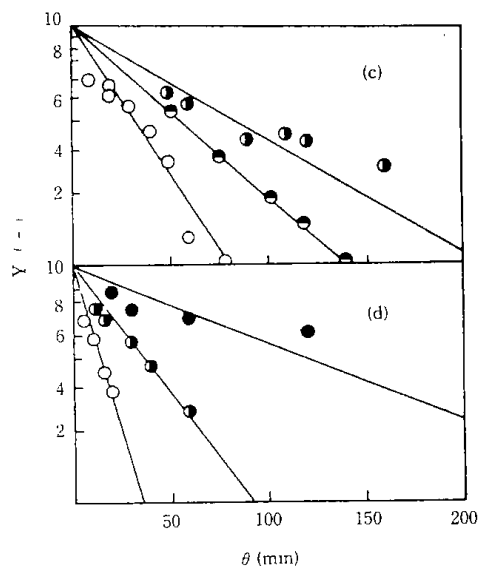
太平洋炭では、600℃炭化物が800℃炭化物に比べやや反応速度が大きく、幌内炭は太平洋600℃炭化物の場合とはほぼ同様であり、砂川8番上層炭では、いずれのものより反応速度が小さくなっている。

次に賦活過程における炭素と水蒸気の反応は、図3、4に示したように実験的には

$$Y/Y_0 = Ae^{-k\theta}$$

で表わされる。ここで Y は賦活物の重量、 Y_0 は炭化物の重量、 A は定数、 θ は賦活時間、 k はみかけの反応の速度定数である。 $\theta = 0$ で $Y/Y_0 = 1$ であるので、 Y/Y_0 は $e^{-k\theta}$ となる。上式より k を求め、そのアルニウスプロット (図5) から、みかけの活性化エネルギーを算出した結果、太平洋600℃炭化物では18.0 Kcal/mole、同800℃炭化物では20.0 Kcal/mole、幌内炭炭化物では23.6 Kcal/mole、砂川8番上層炭炭化物では23.5 Kcal/mole、となった。

炭素質の水蒸気との反応におけるみかけの活性化エネルギーは、グラファイトでは50～59 Kcal/mole (何れも低温領域における値⁶⁾⁷⁾、木炭で41 Kcal/mole,⁸⁾ フェノールホルムアルデヒド樹脂炭で43 Kcal/mole,⁹⁾



(c) S-430: 砂川8番上層炭 430℃炭化物

(d) H-460: 幌内炭 460℃炭化物

◐: 800℃, ●: 850℃, ○: 900℃ for S-430

●: 700℃, ◐: 800℃, ○: 900℃ for H-460

図4 賦活収率 Y と賦活時間 θ との関係

(4)

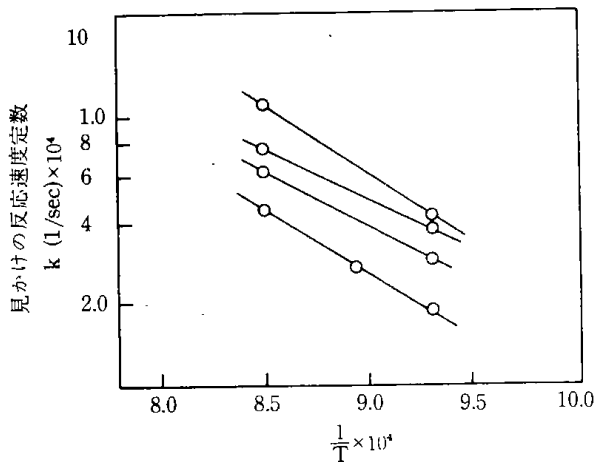
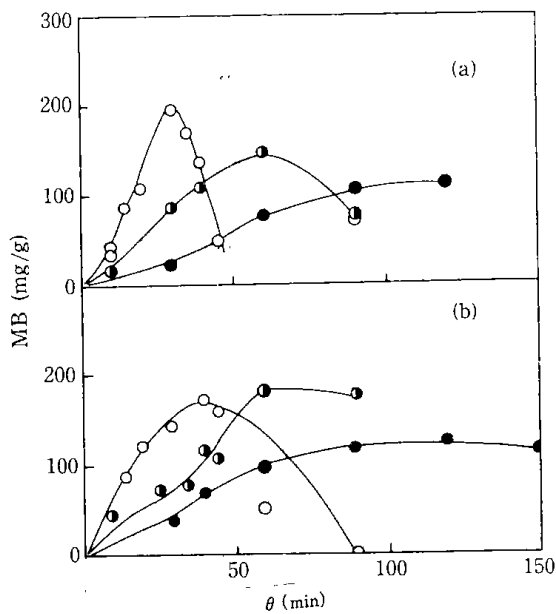


図5 見かけの反応速度定数と絶対反応温度との関係

三池炭を原料とした場合37.6Kcal/mole³¹⁾に比べ本報の値は半分程度である。

3・2・2 賦活時間と賦活物の吸着特性

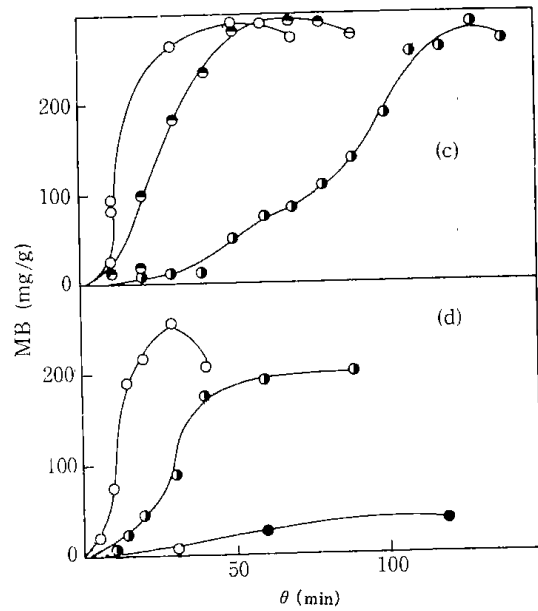
各賦活温度における、賦活時間 θ とメチレンブルー吸着能 M. B., 内部表面積 S との関係を図6, 7, 8, 9に示す。メチレンブルー吸着能、内部表面積とも賦活時間とともに増加し最大値を示したのち減少する。各賦活物のメチレンブルー吸着能、内部表面積およびカラメル脱色率 C. V. の最大値とこれらに対応する賦活



(a) 試料: T-600, (b) 試料: T-300
●: 700°C, ◐: 800°C, ○: 900°C

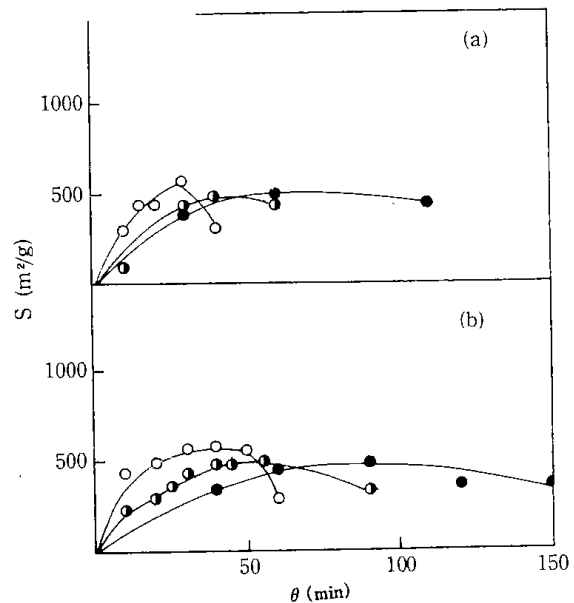
図6 メチレンブルー吸着能と賦活時間との関係

時間を賦活温度 900°C の場合について示すと表3となり特に砂川8番上層炭炭化物が良好な結果を示した。また賦活温度を上げるとメチレンブルー吸着能などの最大値に至る賦活時間が短くなる。さらに賦活物のメチレンブルー吸着能と内部表面積は、賦活温度



(c) 試料: S-430, : 800°C, : 850°C, : 900°C
(d) 試料: H-460, : 700°C, : 800°C, : 900°C

図7 メチレンブルー吸着能と賦活時間との関係



(a) 試料: T-600, (b) 試料: T-800
●: 700°C, ◐: 800°C, ○: 900°C

図8 内部表面積と賦活時間との関係

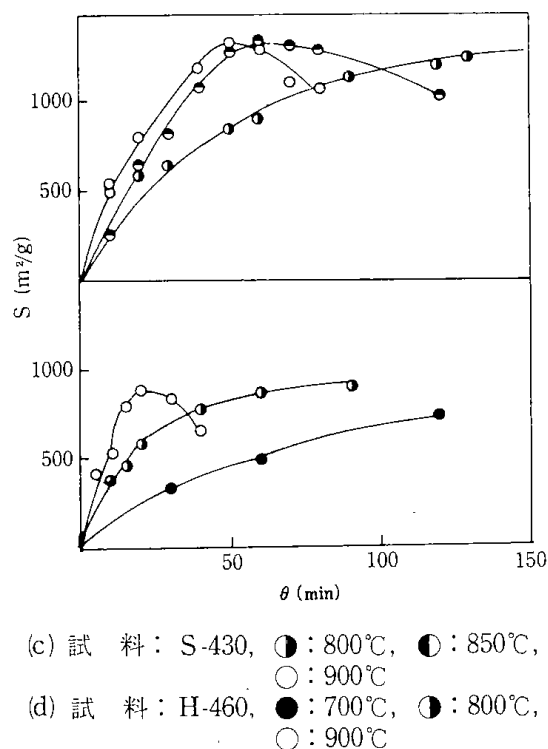


図9 内部表面積と賦活時間との関係

に関係なくほぼ一定の最大値を示したのち減少した。ここで注目すべきことは、何れの場合も賦活時間は900°Cの場合1時間以内で流動層の方が従来法のロータリーキルンに比べて固体～気体の接触状態、伝熱がよいため賦活時間が短いと考えられた。

次に図10に砂川8番上層炭の炭化物を賦活した場合の賦活時間 θ と灰分含有率の関係を示す。前述のメチレンブルー吸着能が最大値を示す賦活温度および時間で灰分含有率がいずれの場合も約30%にもおよぶことが判る。このような最大値の存在は賦活物中に残存する灰分の影響も考えられる。

前述の炭化物の種類による賦活速度の違いの原因の一つとしてこの灰分の影響も考えられる。事実北川³は三池炭を塩酸処理し灰分中の Fe_2O_3 、 CaCO_3 を除去したものが賦活速度が小さく、生成活性炭の内部表面積が大きいほど非炭素質の除去効果も指摘している。

次に単位表面積当りのメチレンブルー吸着能(=MB/S)と賦活時間 θ との関係を賦活温度900°Cの場合について求めると図11に示すように、 θ は賦活時間とともに増加するが、ある賦活時間後はほぼ一定にな

表3 最適条件で製造された活性炭の吸着特性

試料	炭化温度 (%)	賦活時間 (分) (min)	メチレン ブルー 吸着量 (mg/g)	カラメル 脱色率 (%)	表面積 (m^2/g)	メチレン ブルー の占める 面積 (m^2/g)	吸着可能 面積 の割合 (%)
太平洋	600	30	198	86	570	410	71.9
太平洋	800	40	162	90	580	420	72.4
幌内	460	25	250	91	850	520	61.2
砂川8番 上層	430	60	298	95	1380	820	59.4
砂川8番 下層	—	—	200	87	1000	675	67.5

賦活温度: 900°C

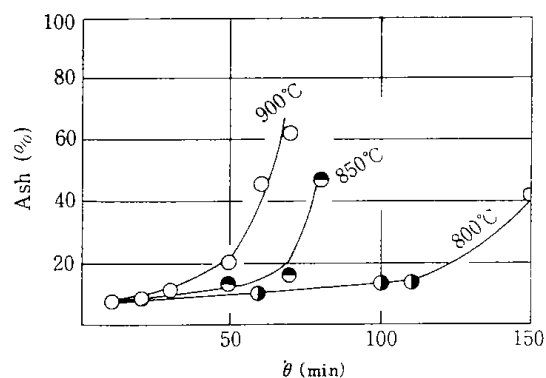
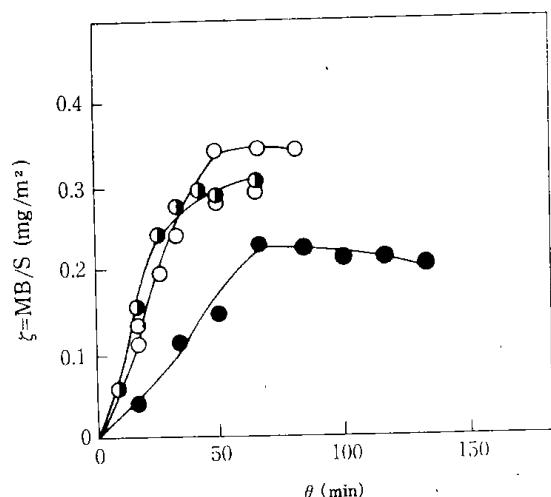


図10 活性炭の灰分と賦活時間との関係

る。このように内部表面積が減少しても θ が一定であることは、浦野¹⁰⁾らによれば、DBS、メチレンブルーなど比較的大きい分子径の吸着は、賦活時間が長くなるにつれて増加し、即ち大きな分子径に働く半径10~20Åの比較的大きい細孔が著しく増加し、メチレンブルー吸着では半径75Å以下の細孔が重要であることを指摘していることから上記のことがらうなずける。

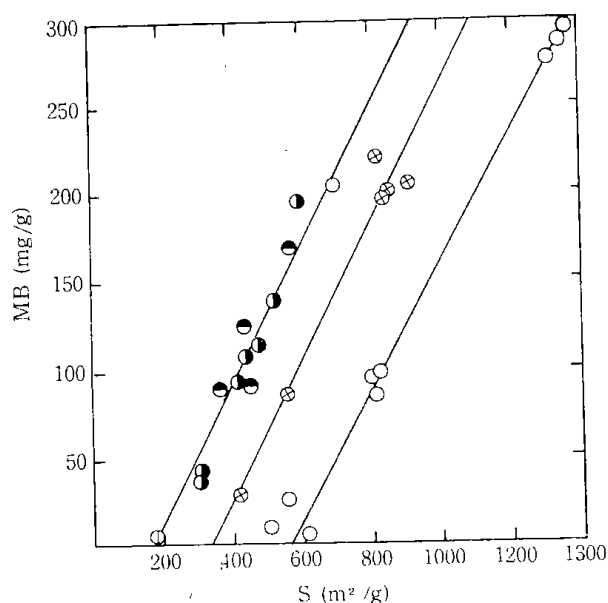
3・2・3 メチレンブルー吸着能と内部表面積

各賦活物のメチレンブルー吸着能と内部表面積の関係で、賦活温度900°Cの例を図12に示す。各炭化物よりの賦活物について、いずれも直線関係が成立しそ



試料：●：S-430, ●：H-460,
⊙：T-600, ○：T-800.

図11 単位表面積当りのメチレンブルー吸着能と賦活時間 θ との関係



○：T-600, ●：T-800, ⊗：H-460, ○：S-430,
賦活温度 900°C

図12 メチレンブルー吸着能と表面積の関係

の直線の勾配は同一である。この勾配の傾きからメチレンブルー1分子の占める表面積を求めると $188 \text{ \AA}^2$ となる。この値は Graham¹¹⁾ が均一非多孔性炭素グラフオンについて得た値 $197 \text{ \AA}^2$ と数%の誤差内で一致している。これらの結果は活性炭の場合もメチレンブルーが選択性のない単純な物理吸着をしているとすれば理解できる。また図13の直接をそれぞれメチレン

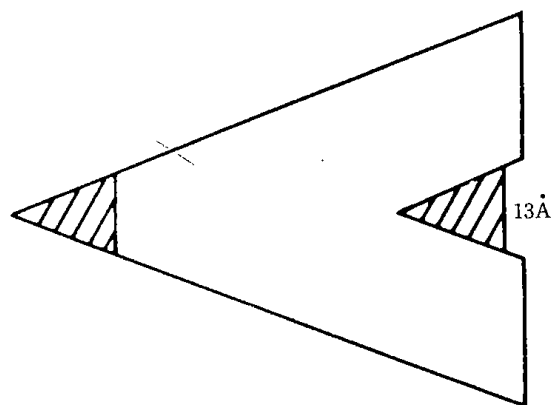


図13 賦活における炭化物の表面積発達に対するくさび型細孔モデル

ブルー吸着能容に外挿すると、メチレンブルー分子が吸着しない内部表面積が得られるが、Graham¹¹⁾によると、これは直径 $13 \text{ \AA}$ 以下の細孔によるものである。従って少なくともメチレンブルーが吸着できる表面積 SM は全表面積 ST の一部であり SM/ST によってその割合が示される。図3にはこれらの値も示している。更にGraham¹¹⁾によると、たとえば全表面積が同じであってもメチレンブルー吸着能が大きく異なる場合があるので、 SM/ST は活性炭を特性づける一指標となるものと思われる。また図12より直径 $13 \text{ \AA}$ 以下の細孔の占める内部表面積は、炭化および賦活条件よりもむしろ原料物質によって、賦活温度 900°C の場合では少なくとも左右されることが推察され原料物質の選択が重要であることが判った。

なお少なくとも図12の結果はモデル的には、図13に示すように、くさび型細孔が相似型をたもって拡大されたとすると理解できる。細孔の拡大に従って、メチレンブルーの吸着できる表面積は増加するが、 $13 \text{ \AA}$ 以下の細孔の占める表面積は常に一定に保たれるからである。後述の賦活にともなう細孔容積の増加は定性的にこれを支持している。

3・2・4 細孔分布

図14に炭化物の半径 $75 \sim 75,000 \text{ \AA}$ の細孔分布を示す。本炭化物のこの部分の細孔容積は $0.3 \sim 0.9 \text{ ml/g}$ であり、不活性ガス気流中の石炭炭化物の値 $0.05 \sim 0.2 \text{ ml/g}$ ³⁾¹²⁾ に比しはるかに大きい。このことは、すでに述べたように本炭化物の賦活時間が従来のロータリキルン等より小さいことから予想されたが、その原因としては本報では流動炭化に際し空気を使用したため、従来の不活性ガス中の炭化の場合と異なり、酸素酸化による細孔拡大が進行したためと場えられる。

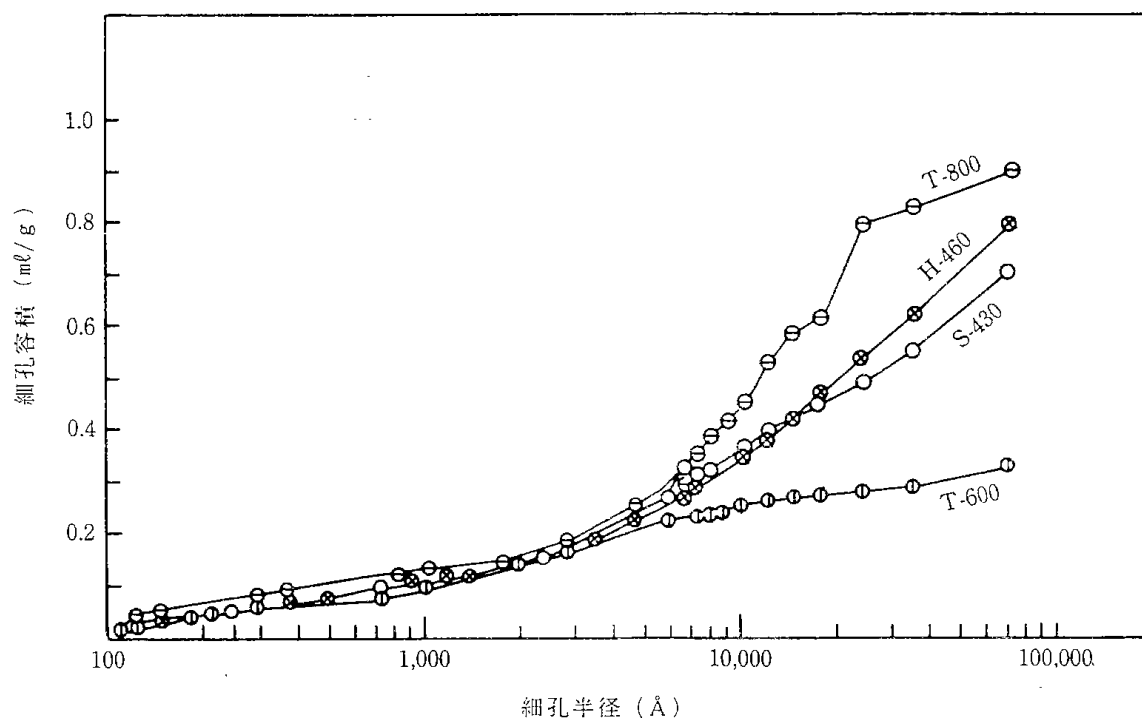


図14 炭化物の細孔分布曲線

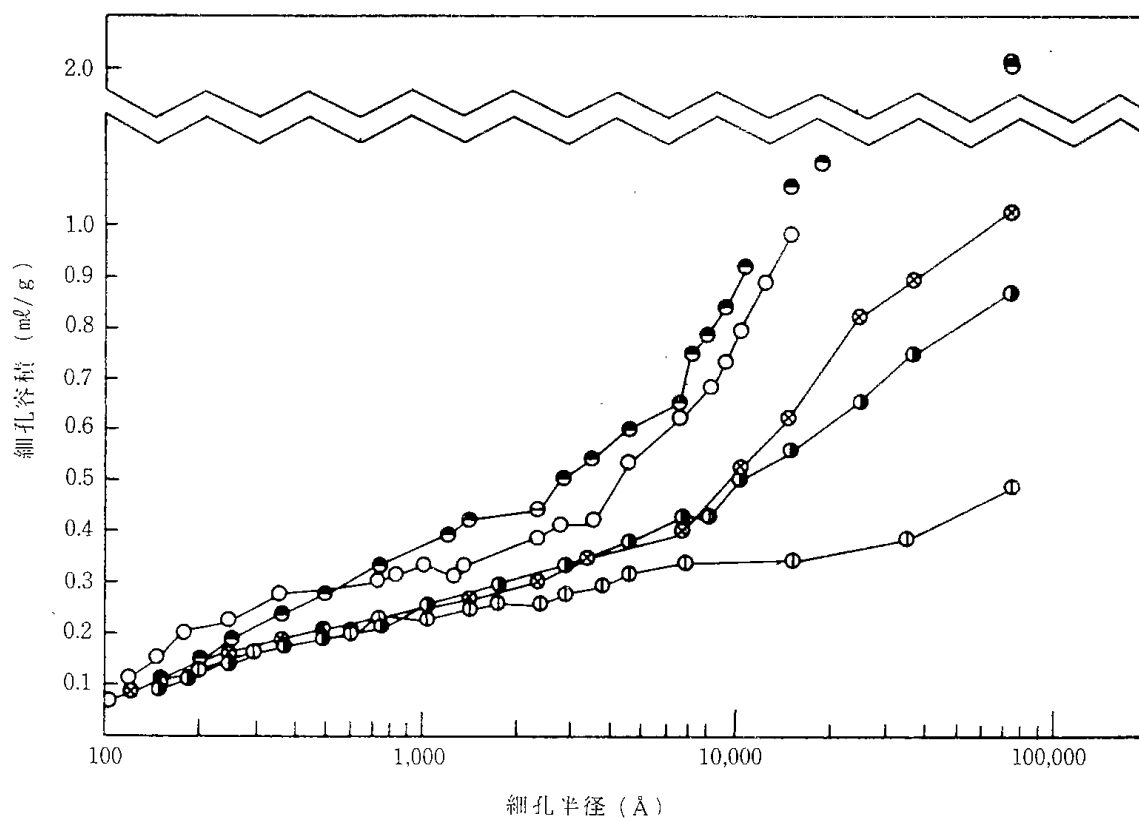


図15 賦活生成物の細孔分布曲線

このような炭化物を原料とする本賦活生成物の半径75~75,000の細孔容積は0.8~2.0ml/gであり、炭化炭化物に比べ1.5~3.0倍に達し、市販液相用活性炭0.45ml/gを上廻り、北川³⁾の製品と同等またはそれ以上の製品を得た。すでに緒言で述べたように、半径数10Å以上の累積細孔容積の大なることは液相用活性炭として重要な性質と考えられる(但し吸着質の分子径によっては半径75Å以上の細孔は余り重要でないこともある¹⁰⁾)。本賦作活性炭はその特性を具備することは明らかである。

表4 炭層別砂川炭の工業分析

炭 層	水 分 (%)	灰分 (%)	VM (%)	FC (%)	B. No.
8 番上層	3.10	6.70	42.20	48.00	5.0
8 番下層	2.30	8.10	41.90	47.70	5.0
No. 9	2.80	4.50	45.10	47.60	3.5
No. 10	3.00	7.90	42.10	47.00	5.5
No. 11	3.30	6.00	41.90	48.80	5.5

VM: 揮発分, FC: 固定炭素
B.No.: 粘結性指数

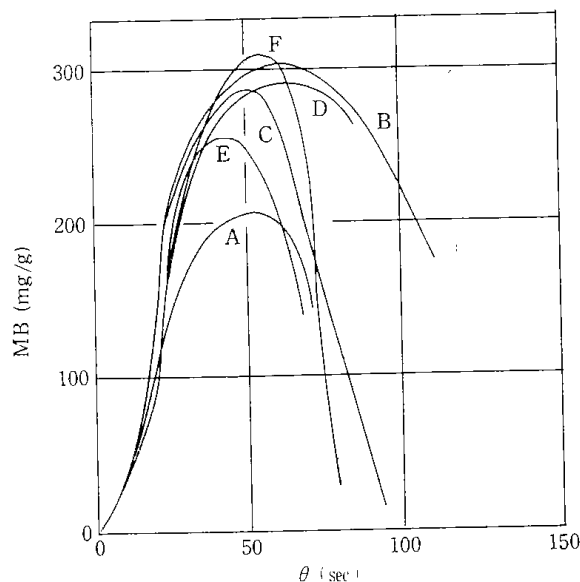
表5 炭層別砂川炭炭化物の工業分析

炭 層	炭化温度 (°C)	収 率 (%)	水 分 (%)	灰 分 (%)	VM (%)	FC (%)	Surface area (m ² /g)
8 番上層	430	80	1.92	7.50	32.74	58.25	2.2
8 番下層	430	80	1.73	7.18	32.45	58.64	1.8
No. 9	430	82	1.79	4.86	32.35	61.00	1.4
No. 10	430	82	2.12	7.59	30.56	59.73	1.9
No. 11	495	80	2.34	6.60	32.03	59.03	2.4

VM: 揮発分, FC: 固定炭素

4 炭層別砂川炭の賦活

企業化を考慮する場合に安定した品質の活性炭が供給されることが重要である。本実験の結果から砂川炭を原料とした場合を想定し、各炭層別の石炭を原料とする活性炭化を行ない、主としてメチレンブルー吸着能試験を行なった。原炭および炭化物の工業分析値と性状を表4、5に示した。図17にメチレンブルー吸着能と賦活時間の関係で賦活温度900°Cの例を示した。この賦活温度における収率とメチレンブルー吸着能は、それぞれ30~40%、200~300mg/g程度で前述の実験に使用した8番層炭とはほぼ近似した結果となり充分活性炭原料として使用できることが判った。なお送炭機を経由した一般炭としての砂川炭についても工藤ら¹³⁾によると本実験と近似した成果が得られた。なお試料石炭の提供ならびに実験に協力された三井鉱山はじめ太平洋炭硯および北海道炭硯の各株式会社には謝意を表します。また本報文については、当所第2部長、佐藤俊夫博士の全般的な討論を頂きここに深く謝辞を述べます。



A: No. 4, B: No. 9, C: No. 8 下層
D: No. 8 上層, E: No. 10, F: No. 11,

賦 活 温 度

図16 炭層別砂川炭の賦活時間とメチレンブルー吸着能との関係

文 献

- 1) H.J.Fronwalt and R.A.Hutchins, Chem. Eng., 73, P. 179 (1966).
- 2) 矢上, 工化, 72, 381 (1970).
- 3) 北川, 工化, 74, 1981 (1971).
- 4) 工藤, 細田, 三井, 佐々木, 日化第24年会要旨集, P. 1939 (1971).
- 5) 新川, 本間, 三井, 化工第35年会要旨集, P. 37 (1970).
- 6) M. A. Mayers, J. Am. Chem. Soc., 56, 1879 (1934).
- 7) L. G. Overholser and J. P. Blakely, Carbon, 2, 385 (1965).
- 8) D. G. Edwards, R. York, J. Tracht, P. E. Loveday and F. P. Williams, Proc. Conf. Carbon, 5th, 265 (1961).
- 9) 北川, 結城, 真田, 工化, 73, 2100 (1970).
- 10) 浦野, 加藤, 日化 Nol, 103 (1972).
- 11) D. Graham, J. Phys., 59, 896 (1955).
- 12) 戸田, 豊田, 本田, 畑見, 吉田, 燃協誌 48, 512 (1969).
- 13) 工藤, 細田, 三井, 奈良, 辰元, 佐々木, 小松, 日化春季26年会要旨集, P. 1690.

Studies on the production of active of active carbon from coals by fluidized bed reactors

Katsuji Ishibashi, Yoshio Noda and Shigeo Mitsui

Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido

Synopsis: The present investigation concerns with a manufacturing method of active carbon especially for liquid systems from coals by utilizing fluidized bed technique both for carbonization and activation.

Various coals in Hokkaido, *i. e.*, Taiheiyo (non-coking) coal, Horonai (weak-coking) coal and Sunagawa (weak-coking) coal were used as raw materials.

Temperature of the carbonization reactor of 155 mm I. D. was self-sustained at a level between 400 and 900°C by utilizing heat evolved by the partial combustion of sample coals with air used as a fluidizing medium. Total pore volume of the produced chars was in a range between 0.3 and 0.8 ml/g, which were much bigger than those of conventional chars (0.05~0.2 ml/g) produced by thermal decomposition in an inert atmosphere.

The produced chars were then activated by steam at a temperature between 700 and 900°C in a quartz tube reactor of 40 mm I. D. electrically heated. Required activation times at 900°C for the present chars were less than one hour, which were shorter than those for the conven-

tional chars. Total pore volume of active carbon produced increased 1.5~3 times of that of the chars and was found to be bigger than that of a commercial active carbon for liquid systems.

A plot of the surface area against methylene blue adsorbability gave a straight line with the same slope for each activation product. Furthermore, the surface area occupied by micropores into which methylene blue molecules were impossible to penetrate was found to be constant regardless of carbonization and activation processes. Selection of raw material was thus found to be primarily important on the production of active carbon.

Since best result was obtained on a coal from the upper coal seam No. 8 of Sunagawa, further investigation was performed on several coals from different coal seams of Sunagawa. It was found that each activation product had high methylene blue adsorbability of 200~290 mg/g and large surface area of 800~1330 m²/g. Therefore, Sunagawa coal was justified as a steady source for the mass production of active carbon of high quality.

三井砂川炭による活性炭の製造

石橋 一二・野田 良男・三井 茂夫・

佐々木喜八郎（三井鉱山KK）

最近の公害対策として廃水処理などに安価な活性炭が要求されている。我々は、石炭系を原料とする活性炭の製造法について、流動化法による、石炭の乾留および賦活より活性炭の製造を検討して来たが、今回、三井煉炭KKより申請の受託研究によって、砂川炭を原料とする活性炭の製造法の研究を行ない、良好な結果を得たので報告する。

1 三井砂川炭を原料とする小型回分式流動層による活性炭の製造法

1. 緒 言

公害防止用（主に廃水処理）破碎活性炭の製造法を、三井砂川炭の炭層別による5炭種について、流動層による乾留物1)を賦活用炭材として、小型回分式流動層を用い、全水蒸気賦活を行ない、製造法の基礎資料を得ることを目的として実験を行なった。

賦活生成物は、市販石炭系活性炭に比較して極めて

良好な結果を得た。

2. 試験装置および実験方法

2・1 乾留方法および試料調整

試料は、三井砂川炭の5種類の炭層について、これを粒径0.5～2.0㎖に破碎して、径105㎖φの自然式攪拌流動層²⁾によって乾留温度(tbc)430℃(11番層; 430, 495℃, 8番層; 430, 480℃)の処理を行ない、この乾留物を粒径0.5～1.0㎖に整粒して賦活用炭材（以後炭材と略す）として用いた。

表1に原料および乾留物、賦活用炭材の工業分析および性状を示した。なお試料の当着日が異なるため、8番上層tbc 480℃炭材については原料、乾留物、炭材の工業分析値等を別に示した。

2・2 賦活装置および方法

賦活装置は、石英製、径40㎖φ、中心部に石英製分散板を有して、温度は、外熱量で制御する回分式流動

表1 三井砂川炭、炭層別の工業分析

炭 層 名	W (%)	VM (%)	Ash (%)	FC (%)	Kcal/kg	ポタン指数
8 # U A	3.10	42.20	6.70	48.00	7.450	5.0
8 # U B	2.90	41.08	8.97	47.05	—	—
8 # D	2.30	41.90	8.10	47.70	7.520	3.5
9 #	2.80	45.10	4.50	47.60	7.700	5.5
10 #	3.00	42.10	7.90	47.00	7.320	5.5
11 #	3.30	41.90	6.00	48.80	7.420	6.0

※ 8 # U A…8番上層A #番層

8 # U B…8番上層B

8 # D…8番下層

粒径0.5～2.0㎖乾留物の工業分析

炭 層 名	tbc (℃)	W (%)	VM (%)	Ash (%)	FC (%)	ρb(g/cc)
8 # U A	430	1.28	33.72	6.42	58.58	0.250
8 # U B	480	3.02	22.50	11.83	62.95	
8 # D	430	1.03	33.43	7.06	58.48	
9 #	430	1.31	33.07	4.51	61.11	
10 #	430	—	—	—	—	
11 #	430	1.51	32.29	7.98	59.58	
11 #	495	2.25	22.61	6.62	67.16	

粒径0.5~1.0%賦活用炭材の工業分析および性状

炭 層 名	tbc (°C)	W (%)	VM (%)	Ash (%)	FC (%)	ρ_b (g/cc)
8 # U A	430	1.92	32.74	7.05	58.29	0.376
8 # U B	480	3.87	21.35	12.95	61.83	0.267
8 # D	430	1.73	32.45	7.18	58.64	0.327
9 #	430	1.79	32.35	4.86	61.00	0.342
10 #	430	2.12	30.56	7.59	59.73	0.337
11 #	430	2.34	32.03	6.60	59.03	0.333
12 #	495	2.07	23.02	8.14	66.77	0.181

層によった。賦活ガスは、全水蒸気(1.5g/mm)で、試料は40gとした。

図1に実験装置の概要を示す。

賦活温度(tba)は炭層別試料については、tba900°C、なお、5炭層中8番上層の、tbc430°C(A)、tbc480°C

(B)の炭材はtba800、850、900°Cの3点で行なった。データの整理上、8番上層tbc430°C炭材をA、480°C炭材をBとして、tba800、850、900°Cによって賦活したものを(A)炭材は、A₁A₂A₃、(B)炭材をB₁B₂B₃とした。

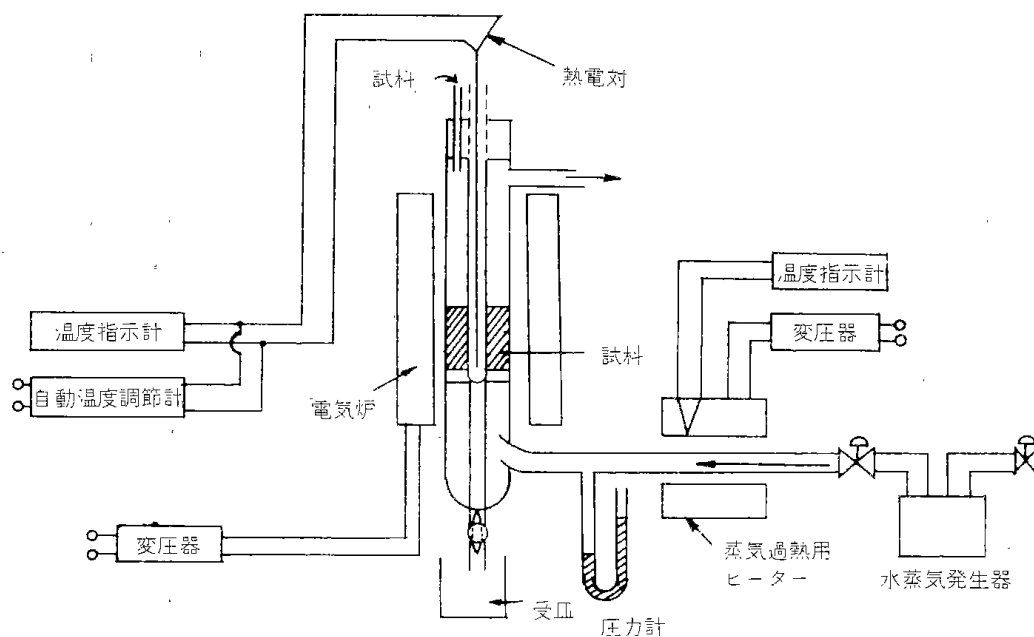


図1 小型回分式流動賦活装置

3. 賦活物の性状試験方法

賦活生成物の物性値は、かさ密度(ρ_b , g/cc)メチレンブルー吸着量(MBmg/g)内部表面積(S_m /g)沃素吸着量(I_2 mg/g)と参考試験としてメチレンブルーによる単一接触吸着試験を行なった。

3・1 メチレンブルー吸着量の測定(MB)

濃度300mg/lのMB溶液の適当量に試料0.2gを入れ、30分振とう後、分光光度計によって、波長665nmで吸光度を求め、吸着量をmg/gによって表示した、MB溶液の調整等はJISに準拠した。

3・2 内部表面積(S)

ガス吸着を利用し、B. E. T.式より内部表面積を求める方法によった。既に液体窒素温度において吸着ガス(N_2)と希釈ガス(He)との混合ガス中より N_2 を吸着させ、これを熱伝導度によって測定し、B. E. T.式より内部表面積を求めた。測定器は柴田製SA-200によった。

3・3 沃素吸着量(I_2 吸着量)

活性炭0.2~0.4gを秤量し5% HCl10mlを加え煮沸し、冷却後、沃素試験液(沃素、沃化カリ1:15)

100mlを加え5分振とう、濾過して濾液50mlにテンブレン液を滴下し、チオ硫酸ナトリウムによって滴定し、沃素吸着量をmg/gによって表示した。

3・4 カラム試験

MB（濃度300mg/l）を通液とする単一接触吸着試験を参考試験として行なった。装置は直径15mmのカラムに層高30cmの活性炭を充てんして、流量11cc/min、流速0.1cm/sec、破過点0.01の条件でMB液を上部より通じ破過点に至るまでの総流量を求めた。

4. 賦活試験結果および考察

4・1 炭層別による賦活

砂川炭5炭層をtbc 430℃、（11番層：430、490℃）の処理を行ない、粒径0.5～1.0mmに整粒し炭材として使用した。tbaは900℃で行なった。図2および表2に賦活時間(θ)と炭材からの収率(Y_1)の関係を示した。各炭材共に(θ)の増すにしたがって Y_1 は単調に減少するが、8番上層は、他の炭材に比較して Y_1 は高い値を示し、 $\theta=50$ min、MB吸着量297.2mg/g、 Y_1 は30%であった。この結果5炭層より8番上層の炭材を原料として詳細に実験を行なった。

表2 炭層別による θ ～MB

炭 層 名	tbc (℃)	M B 吸 着 量	θ (min)	M B 吸 着 量	θ (min)
8 # D	430℃	239.2mg/g	(30)	297.2mg/g	(50)
8 # D	430℃	242.5mg/g	(30)	253.5mg/g	(60)
10 #	430℃	177.5mg/g	(30)	228.7mg/g	(60)
11 #	430℃	240.2mg/g	(30)	250.5mg/g	(60)
12 #	495℃	214.5mg/g	(30)	209.5mg/g	(60)

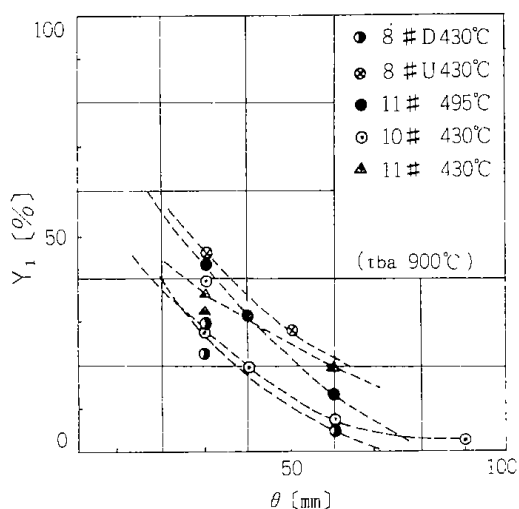


図2 炭層別による Y_1 — θ

4・2 8番上層A, B炭材の賦活結果および考察

〔1〕〔収率〕— Y_1

図3, 4にA, B炭材のtba 800, 850, 900℃における Y_1 — θ の関係を示した。tbaの高い程 Y_1 の減少率は大きい。褐炭系の太平洋、羽幌炭等に比べ反応速度は小さくなっている。

〔2〕内部表面積〔S〕

S— θ の各tbaにおける状態を図5, 6に示す。各tbaにおけるSの最大値は次表に示す通り。

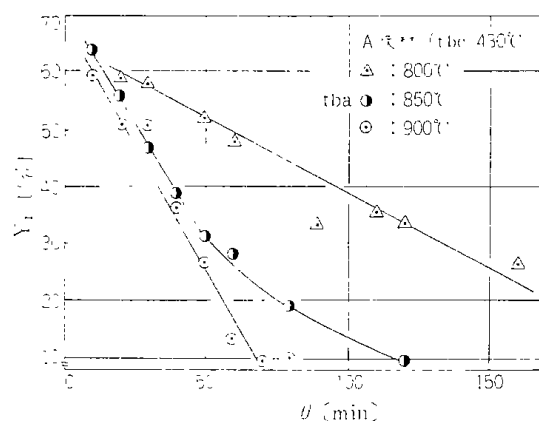


図3 Y_1 — θ

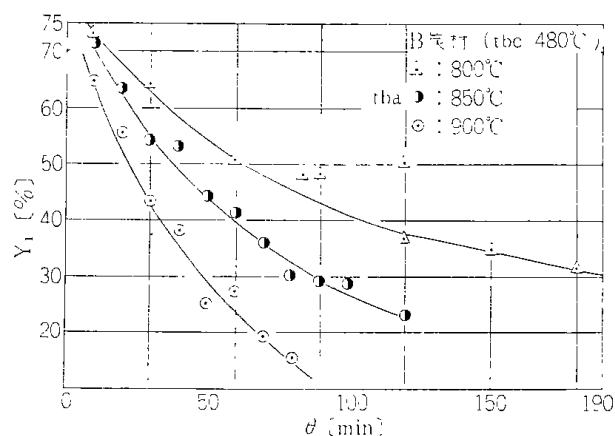


図4 Y_1 — θ

A_1	$\theta=150\text{min}$	$S=1,260\text{m}^2/\text{g}$
A_2	$\theta=60\text{min}$	$S=1,330\text{m}^2/\text{g}$
A_3	$\theta=50\text{min}$	$S=1,350\text{m}^2/\text{g}$
B_1	$\theta=150\text{min}$	$S=900\text{m}^2/\text{g}$
B_2	$\theta=80\text{min}$	$S=1,050\text{m}^2/\text{g}$
B_3	$\theta=40\text{min}$	$S=850\text{m}^2/\text{g}$

となり褐炭系を原料とした賦活物²⁾に比べ極めて良好な値である。

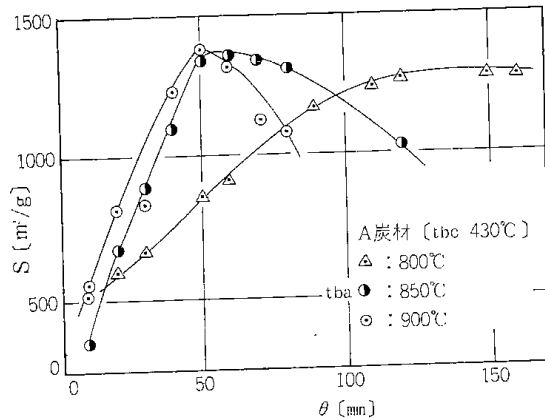


図5 $\theta-S$

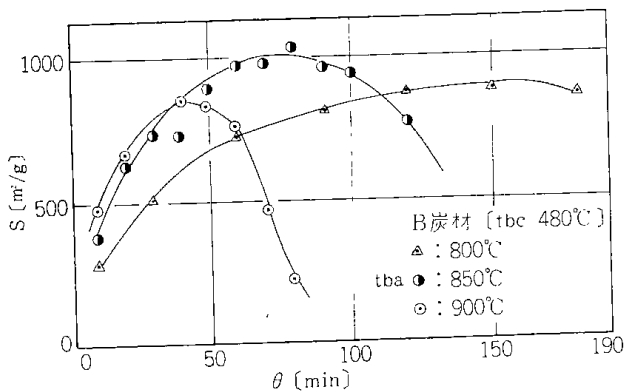


図6 $S-\theta$

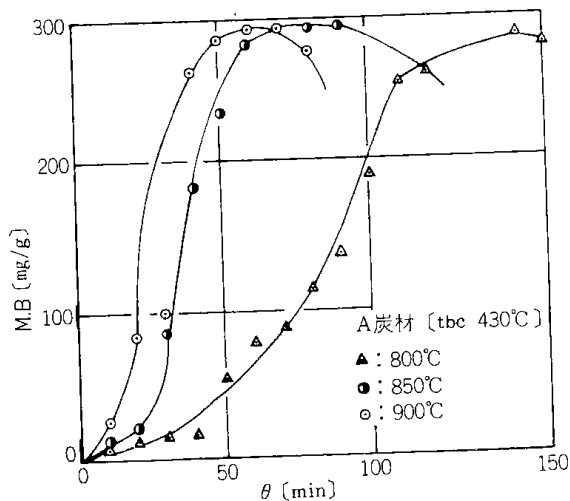


図7 $MB-\theta$

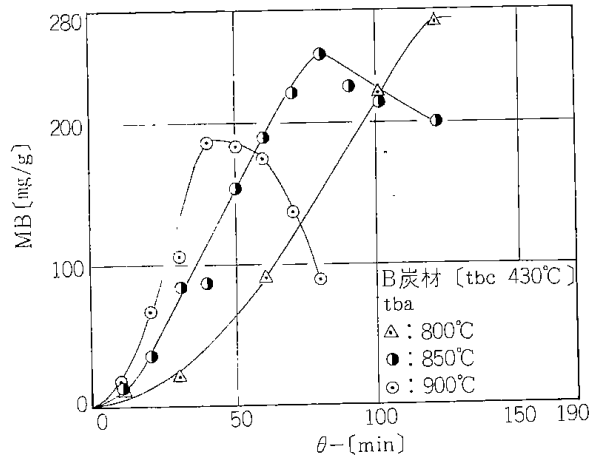


図8 $MB-\theta$

〔3〕MB吸着量

MB- θ の関係は図7, 8に示す如く, $S-\theta$ と同様に, θ の増大にしたがってMB吸着量は多くなり, A炭材では, A_1, A_2, A_3 , ともMB吸着量はほぼ近似した値を示している。

MB吸着量の最大値を対応する θ について示すと

A_1	$\theta=150\text{min}$	MB283mg/g
A_2	$\theta=80\text{min}$	MB287mg/g
A_3	$\theta=60\text{min}$	MB288mg/g

となりB炭材では, A炭材に比べ反応性が大きくMB吸着量も全般的に低い値を示した。これらの原因については, 炭材硬質等を含めた実験を継続中である。

B_1	$\theta=120\text{min}$	MB235mg/g
B_2	$\theta=80\text{min}$	MB224mg/g
B_3	$\theta=40\text{min}$	MB195mg/g

〔4〕 Y_2 -MB吸着量の関係

Y_1 -MB吸着量の関係を各tbaについて図10に示す。

A. B炭材がMB200mg/gの場合。

$A-Y_1 \cong 38\% \sim 43\%$ $\rho_b \cong 0.20 \sim 0.23\text{g/cc}$

$B-Y_1 \cong 20\% \sim 39\%$ $\rho_b \cong 0.19 \sim 0.20\text{g/cc}$

であった。なお, 図11, 12に $\rho_b-\theta$ の関係を示しておいた。

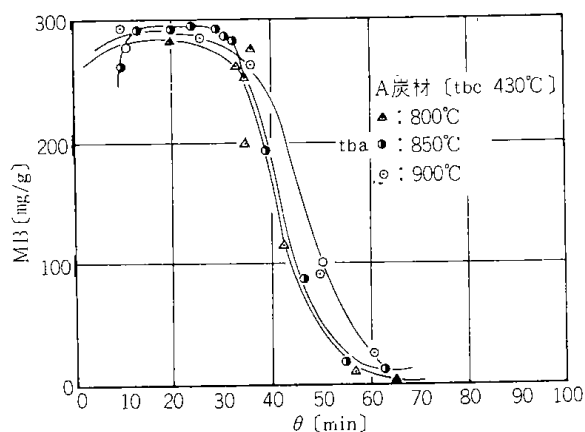
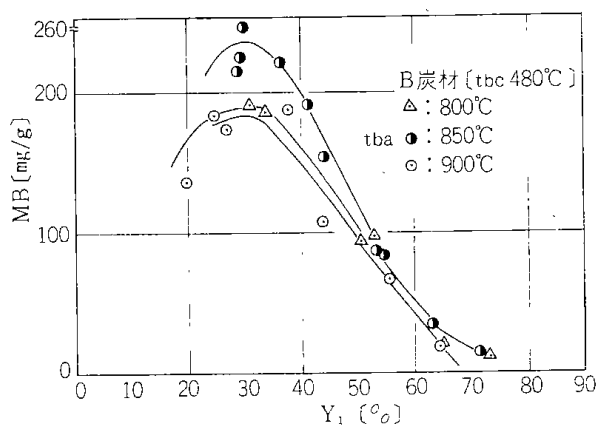
〔5〕沃素吸着量

沃素吸着量は, 一般にガス吸着能の指針となることから実験を目下継続中であるが, A炭材で A_2 については,

$A_2; \theta=50\text{min}$ $I_2=1008.8\text{mg/g}$ $S=1,320\text{m}^2/\text{g}$

$A_2; \theta=70\text{min}$ $I_2=1007.6\text{mg/g}$ $S=1,330\text{m}^2/\text{g}$

$A_2; \theta=80\text{min}$ $I_2=1007.8\text{mg/g}$ $S=1,320\text{m}^2/\text{g}$

図9 MB- θ 図10 MB- Y_1

$A_2; \theta=90\text{min}$ $I_2=979.9\text{mg/g}$ $S=1,200\text{m}^2/\text{g}$ となり、液相、気相の両方に対する吸着性をもつ指針を得ると考えられた。

〔6〕カラム試験

濃度 300mg/l のメチレンブルー溶液によって単一接触吸着試験を参考試験として行なった。

図9は試験装置の概要である。カラム直径 15mm 、活性炭層高 30cm として流量 11cc/min 、流速 0.1cm/sec の条件により破過点 0.01 とした場合の破過点に至るまでの総流量を求めた。

市販活性炭CALおよび三井砂川8番上層炭によるA炭材による賦活物(M)の比較試験を行なった。

図14は破過曲線であるが、これらより破過点に至るまでの、CAL、M炭の総流量より通液に使用したMB溶液を 1l 処理するに必要な活性炭量〔Q〕を求めるとCALで 2.8g/l 、M炭 2.2g/l であった。

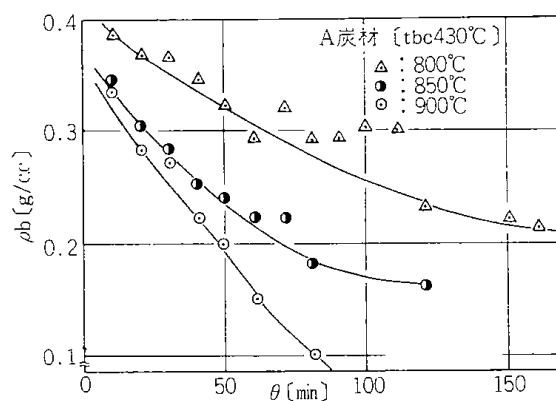
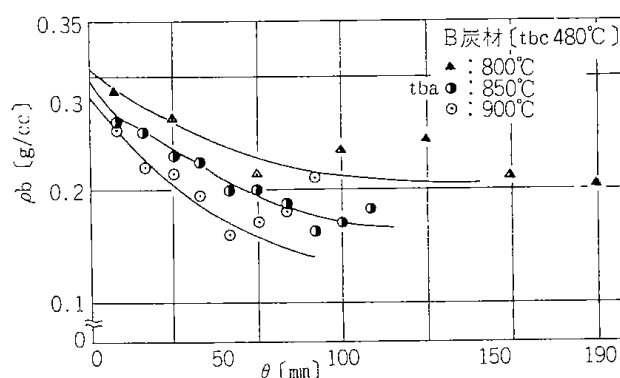
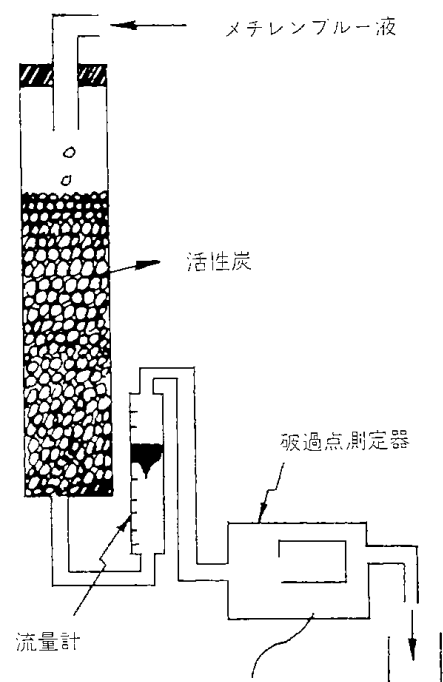
図11 $\theta-\rho_b$ 図12 $\theta-\rho_b$ 

図13 単一接触吸着試験装置

	破過点に至る総流量	活性炭量	Qg/l	MB吸着量mg/g	I ₂ mg/g	S ^m /g
M	6.9 ℓ	15 g	2.2	287	1,078	1,330
CAL	8.9 ℓ	25 g	2.8	208	970	1,000

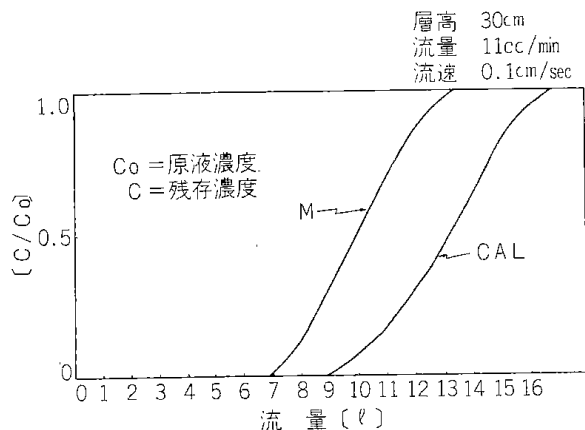


図14 破過曲線

5. あとがき

三井砂川炭礫5炭層炭について流動層により乾留、賦活を試みた結果、次のことが明らかになった。

- (1) 5炭層中、炭材からの収率、MB吸着量等が、比較的良好な結果を示したのは、8番上層炭であった。
- (2) このことから8番上層炭を乾留温度、430、480℃の2種類について、賦活温度800、850、900℃で賦

活を行ない、賦活生成物のMB吸着量等の最大値が、
MB=289mg/g S=1,350m²/g I₂=1,078mg/g
となった。

- (3) 市販活性炭との比較として、石炭系活性炭CALとの比較は、

CAL AB=208mg/g S=1,000m²/g

I₂=970mg/g

M炭 MB=289mg/g S=1,350m²/g

I₂=1,078mg/g

であった。

- (4) 単一接触吸着試験では、MB溶液1ℓを処理するのに必要な活性炭は、CAL2.8g/l, M2,2g/lの値を示した。

- (5) これらの結果から、三井砂川炭による工業化試験への指針となる基礎資料を得たものとする。

文 献

- ① 三井、河端、田崎、化工33年会予稿集
- ② 石橋、野田、三井、日化23年会予稿集
- ③ 工藤、細田、三井、日化23年会予稿集

攪拌流動層による石炭の乾留

新川 一彦・本間 専治・三井 茂夫

三宅 正志 (北炭化成)

1 ま え が き

当試験所では、昭和40年頃から、攪拌流動層に着目し無煙燃料、および活性炭製造の目的で、石炭の流動乾留の試験を行ってきた。この装置は、まず、ガスの分散板に目皿を用いているので、噴流層に比べると反応率が高く、また攪拌によって、局部発火などを防ぐことができ、しかもその動力は僅少である。

最も良い点は、温度制御が容易なことで、簡単な給炭量制御方式で十分な精度が得られる。

ここで報告するのは、そのうち800 ϕ の装置の運転結果である。

2 試 験

2.1 原 料

この試験の目的は、活性炭製造の前処理として行なったものである。原料は、幌内炭の中塊を粉碎、乾燥したもので、この石炭は微粘結に属するもので、工業分析、粒度分布などは表1および表2に示す通りである。

表1 原料と乾留粉の工業分析値および最小流動化速度

		原 料	470℃ 乾留粉
工業分析	水 分	2.6%	—
	揮 発 分	46.7	25.6%
	固定炭素	45.2	67.7
	灰 分	5.5	7.3
最小流動化速度		20~23cm/sec (NTP)	18~21cm/sec (NTP)

表2 原料炭の粒径分布

mesh	+10	-10+16	-16+32	-32+48	-48+80	-80
重量%	11.0	22.0	36.0	15.0	9.5	6.5

2.2 装 置

装置の大略を図1に示した。原料は、スクリーフイーダーで、流動層低部に送入され、成品は溢流管から得る。飛び出し分は、簡単な衝突式の集じん器で捕

集しているが、その量は2~3%程度である。

流動化空気は、スタートアップの際は、電気加熱炉の回路を通り、反応を開始すれば、常温空気に切り替える。排気は煙突上で燃焼させた。自燃するが、強風などで吹き消えることがあるので、適当な補助バーナーを用いた。装置の詳細は図2に示した。

本体の材質は、3.2 ϕ のS.Sである。分散板の目皿も同じ材料で、表3に示したような穴径、開孔比である。

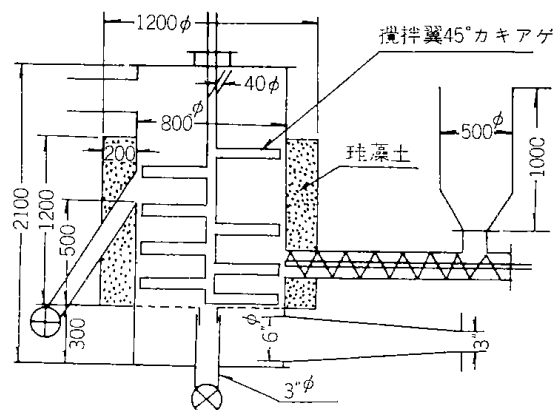


図1 装置

攪拌機は、40 ϕ の丸鋼に幅60 ϕ の平鉄を45°の角度で溶接したもので、粉体を、上部にかき上げるように回転する。保温は最も簡単なもので、0.3 ϕ の鉄板で外函をつくり珪藻土を充てんした。

装置下部の風函の中心部に窯残の抜き出しパイプを付した。場所的な関係とか、作業上の問題を加味して装置の諸元をきめることになるが分散板と風函の設計が、この装置のポイントである。

温度制御法は、給炭量の変化による方式をとった。つまり、風量方式に比べると、操業はやさしく、制御幅もあり、精度も充分目的に沿い得るものであった。しかし単なるON-OFF式では、検出端のおくれをカバーできないので、いわゆる“下駄ばき”方式とした。つまり電磁式変速モーターを用いて、高速側と低速側の間を切換える方式である。

調節計は、大倉電機製のEC-51 (または52) を用いた。検出端は、C.A熱電対である。

2.3 運転方法

スタートアップの方法は、いろいろ考えられるが、熱風で行なうのが最も便利である。ここでは簡単な電気熱風炉（6KW）を用いた。目皿下で約220℃の熱風を得てから石炭をチャージすると、一旦層内温度は下がってから徐々に上昇して、約1時間後に反応を開始する。

そこで、電熱を切り、常温空気に切り替える。そのまま設定温度に達すれば、制御計を自動的に切り替えると、指示された温度から給炭がはじまる。

この方法を上手に行なうには、できるだけ流速を少なくして、多少粒度の小さいものからはじめると、早く、かつ円滑に行ない得る。

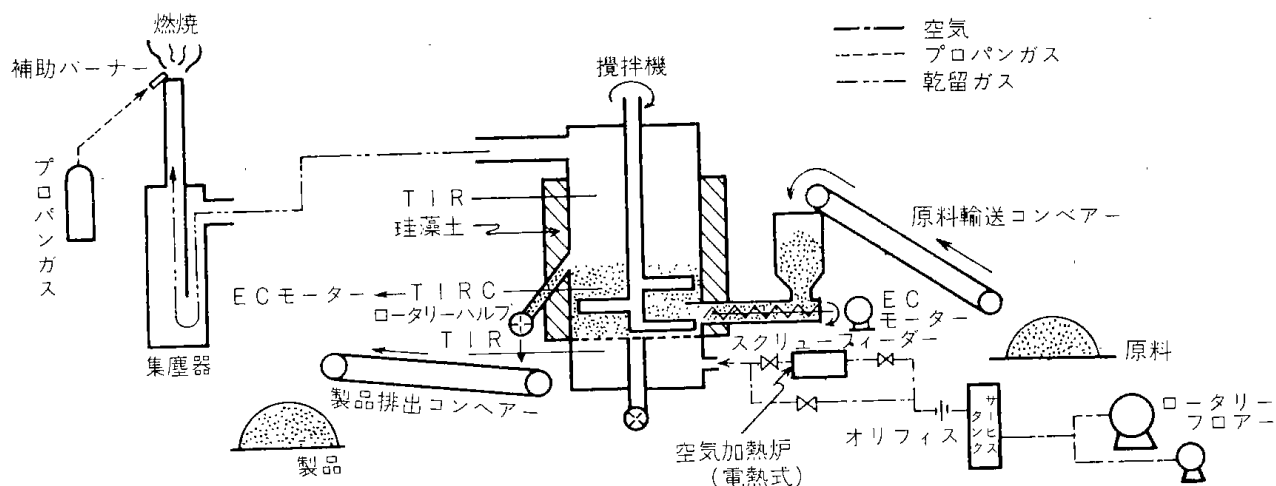


図2 フローシート

表3 試験結果

No.	原料サイズ [mm]	空気流速 [cm/sec NTP]	乾留温度 [℃]	処理量 [kg/hr]	収率 [%]	目皿の穴径と開孔比
第1回 (30トン)	1.6	8	450	340	65.0	2mm φ 0.5%
2	1.6	8	450	360	67.0	
3	1.6	6	450	260	63.0	
4	1.6	8	420	260	75.5	
5*	2.0	10	450	360~340	67.0~58.0	5mm φ 0.5%
6	2.0	10	450	410	67.0	
7**	2.0	10	—	—	—	2mm φ 1.0%
8***	2.0	10	—	—	—	
第2回 (50トン)	2.0	12	450	453	60.5	2mm φ 0.5%
10	2.0	12	450	445	61.7	
11	2.0	12	450	442	66.2	
12	2.0	12	450, 470	438, 454	63.7	
13	2.0	12	470	473	61.9	
14	2.0	12	470	468	63.0	
15	2.0	12	470	475	60.0	
16	2.0	15	470	500	58.0	
17	2.0	15	470	510	57.0	
18	2.0	15	470	500	62.0	
19	2.0	14	470	510, 505	59.0, 52.0	

*やや不安定、流速の下限とみられる。 **反応開始せず。 ***局部発火、燃焼。

2.4 操業条件の選定

乾留温度は目的によってきめられる。この場合は450℃と470℃であった。ここで一言付け加えておきたいことは、石炭の粘結性による造粒現象である。これは石炭に限らないが、層内で粒子の融着が始まると、流動層の正常な運転はできなくなる。

石炭には、夕張炭のような強粘結炭から、太平洋炭のごとき非粘結まで、その幅はかなり広い。したがって、石炭によって、この装置で流動乾留し得る上限がある。

その上限温度は、空気の場合は不活性ガスの場合より高い。また流速とか、目皿でもやや違ってくる。

また、粒度の大きいものほど低い。ちなみに、この原料では520℃であった。

次に、空気量は、試料の粒度分布で定まる。というのは、製品を溢流管のみから得ようとしているので、Umfに近い値となるからである。原料、製品とも、Umfは、表1に示したように、20cm/sec程度であるから、450℃における空気の密度、粘性を考慮して、Umfの2～3倍相当の9～13cm/secを基準とする。

攪拌機回転数は10r, p, mとした。またスクリュウフィーダーの回転数は、最適値近傍を中心として、±20%位に設定する。この幅は小さければ小さい方がよいように考えられるが、原料の水分、粒度の変動、空気量の変動などが、かなりあるから、あまり小さくはとれない。

また、連続式調節計がよいように考えられるが、本方式は安価で、トラブルが少ない。

3 試験結果

表3に試験条件と結果の概要を示した。以下、主要な点を説明する。

処理量は、層内温度が一定ならば、大略反応酸素量に比例する。その関係を図3に示した。

空気流速が、15cm/secでは500kg/hrを得るが、飛びだし量も増加して収率は、やや減少する。また8cm/secでは、不安定であった。したがって10～12cm/secが妥当であろう。収率は63%が得られる。この装置の溢流管と排気管の距離は少な過ぎるので、実装置では、1m以上にとる必要がある。

反応率（空気中の酸素の）は、空気量、温度によって差はあるが、60～80%の範囲にあった。反応率が悪いと処理量の点もさることながら、保安上も好ましくない。

少なくとも70～80%程度にしたい。そのためには、

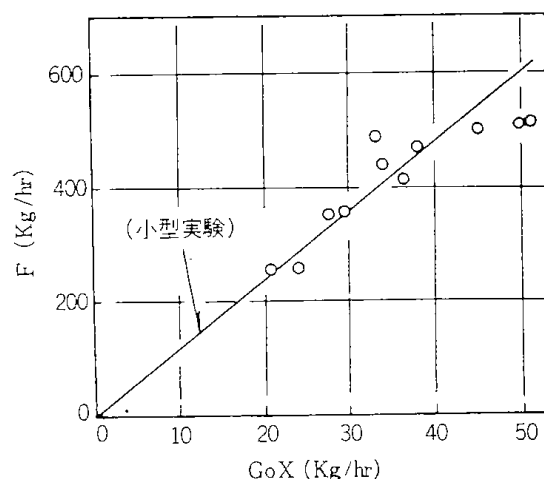


図3 反応酸素量と処理量

層高を高くする必要がある。

層内の温度分布は、目皿から高さ30cmの同一平面で、中心部、給炭側、排出側、およびその中間の側面の4点を測定した。その結果、ほとんど差はないが、最も大きいものは、給炭側と排出側であって、中心部で制御した場合15～25℃であったが、給炭側を制御点にした場合は5～10℃に縮めることができた。

給炭側を除いた3点の差は5℃以内である。つまり平面的には、以上のような温度分布があるが、攪拌機が入っているため、上下の温度分布は測定できなかったけれども、経験的に、もし差があれば、このように安定した結果は得られないので、ほとんど一定であると考えられる。

ここで一言付け加えたいことは、熱電対の太さであってこの装置では6mmφのステンレスパイプの保護管を用いたが、一般の工業用の太いもの(1cmφ程度)では、おくれが大きくて、この反応に追従できない。

実験番号(7)、(8)の実験は、いずれもスタートに失敗しているが、(7)はこの条件では発火に至らない。つまり気泡径が大きいというのか、吹抜けになるのか、温度が一定値に止まって上昇しない。(8)はこれに反して、局部的に発火するものであって、層内が完全な流動層となっていないことを示している。これは、開孔比が大きいので偏流が起きているためではないかと考えられる。

この点、風函の設計は、流入抵抗と分散抵抗の比を充分大きくとって、無理のない設計とすべきである。

以上の点から、分散板の孔径は、なるべく小さくして開孔比は、よい流動状態の得られるようにすべきである。次に、この試験で、最も懸念された点は、分散板の目づまりの問題で、小型実験ではほとんどトラブ

ルはなかったが、この試験の目的の一つであった。

結果的には、装置が順調に稼動している限りには問題はない。ただし、運転を休止した場合、窯残を完全に抜きだしておかないと、装置の余熱と、若干の漏風のために残査の燃焼が継続し、タールが、にじみでて細粉を固着して、かなり強固な目づまりを生じる。

要するに、抜き出しを完全に行なえば、問題はないが実際には、なかなか難しいことである。

したがって、抜き出しパイプのみではなく、たとえば側壁に適当な掃除孔を設けるなどの配慮が必要であろう。運転経費は、電力として、スタート時のみ熱風炉の6KWのほか、モーター合計8HPの動力を要するのみである。装置費は、記録計などを含めて、約100万円であった。そのほか、特にとりあげるようなトラブルはなかった。このようにして得られた乾留粉の分析例を表1に示した。

4 結 言

攪拌流動層で、石炭を乾留する試験を、目的に応じ、大小さまざまな装置で行なってきたが、結果はきわめ

て良好であった。特に温度制御の点で優れているので、石炭の揮発分を自在にカットすることができる。

装置費、運転費とも安価で、本試験が示すように、かなりのスケールアップが期待できる。

ただ先に述べたように、石炭の粘結性の点で、石炭によって乾留温度の上限がある。これに対しては、目的に応じて、別に多段による逐次乾留などの方法を試みている。成形コークス、活性炭など、カーボン源として、優れた、しかも大量、安定供給源としての石炭を考えた場合、その熱処理の問題を除くわけにはいかない。

なお、当試験所では、以上のような流動層の試験を基礎として、1段流動層による活性炭製造装置、横型媒体流動層によるコークス焼成装置、そのほか新型式のものなどについても研究を進めている。

参 考 文 献

- 1) 北開試無煙燃料研究グループ：燃料協会誌，48巻501号P54 (1969)
- 2) 三井茂夫，新川一彦，本間専治：化学工学協会第35年会要旨集

多段攪拌流動層による石炭の乾留

新川 一彦・本間 専治・三井 茂夫

1 ま え が き

最近の公害問題は、一日もゆるがせにできないものであり、その対策として、大気汚染、廃水処理などに、安価な活性炭が要求されている。この場合、現状の木質資源からの供給に限度があり、安定した原料源として、石炭を見直す必要がある。

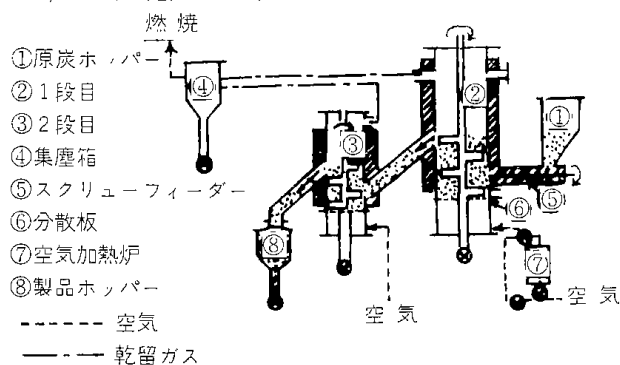


図1 試験装置

活性炭についての研究は非常に多いが、石炭からの製造に関するものは少ない。当試験所では、流動層技術を応用した活性炭製造法の研究を進めている。石炭から、活性炭を製造するさい、賦活工程の前に、いわゆる炭化工程、すなわち低温乾留を行なう必要がある。

前報¹⁾では、800mmφ攪拌流動層による乾留について述べたが、低温乾留を行なうさい、次のような理由で、多段化を図る必要が生じたため、多段攪拌流動層による石炭の乾留試験を行ない、工業化のさいの設計資料を得たので報告する。

理由

- ① 乾留むらのない製品を得ること
- ② 粒子の強度を上げたいこと
- ③ 炭種によって粘着性のため、一段では乾留温度に限界がある（一例、赤平炭では490℃）

2 原 料

原料は太平洋特細粉を、ロータリーキルンで、水分5%程度に乾燥し、2mm以下のものを使用した。

表1に、原料の工業分析値および最小流動化速度、表2に、粒径分布を示した。

表1 原料の工業分析値及び最小流動化速度

工業分析	水分	5.3%
	揮発分	45.6
	固定炭素	41.2
	灰分	7.9
最小流動化速度 53cm/sec (N.T.P)		

表2 原料炭の粒径分布

mesh	+10	-10	+12	-12	+14	-14	+24	-24	+32	-32
重量%	2.3	13.2	29.1	40.7	9.0	5.7				

3 試 験 装 置

試験装置は図1に示すもので、1段目の乾留炉は、内径300mmφ、層高500mmで材質は、SUS32を使用した。分散板は、穴径2mm、開孔比1%である。攪拌機回転数は10r.p.mである。放熱防止のため、炉側面を珪藻土で保温している。

2段目の乾留炉は、内径200mmφ、層高300mmで、分散板その他は、1段目と同じである。

原炭は、スクリーフフィーダーによって1段目に入り、乾留されて2段目に入る。2段目でさらに乾留されて製品ホッパーに入る。乾留ガスは、各段とも、集塵箱を経て煙突の先端で燃焼させた。

試験方法は、空気加熱炉（電熱式6KW）で加熱した空気（約250℃）を1段目に入れ、炉内がほぼ200℃になってから、約15kgの原料を装入し、反応が始まったところで常温空気に切換え、所定の層内温度にする。この場合の温度制御は、スクリーフフィーダーの回転数を変える変速モーターと、温度調節器の組合せによる自動給炭量制御方式を用いた。

2段目の制御、あるいは変動因子としての U_0 は、常温空気で、流速を10、15、20cm/secにとり、それぞれのときの層内温度を求めた。

4 試 験 結 果

(1) 設計資料について

設計上与えられる条件は、1段目の処理量 F_1 、層内

温度 t_{b1} , (滞留時間 θ_{c1}), 2 段目の層内温度 t_{b2} , (滞留時間 θ_{c2}) であって, それに必要な, 1 段目の流速 U_{01} , 層高 L_{f1} , 炉径 A_{T1} , 2 段目の流速 U_{02} , 層高 L_{f2} , 炉径 A_{T2} を決定しなければならない。

図 2 に, 酸素の未反応率 $(1-X)$ とガス滞留時間 θ_g との関係を示した。

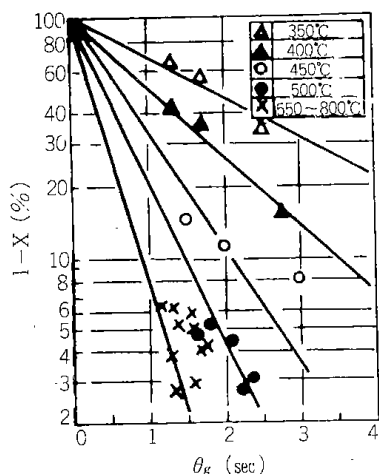


図 2 酸素未反応率とガス滞留時間

ここで, ガス滞留時間は空気常温常圧での流速を用い空隙率補正を行なっており, $\theta_g = L_f / U_0 \times \varepsilon$ で表わされる。 ε は空隙率である。この図から, 設計上, 酸素の反応率 X を仮定することによって t_{b1} によって L_f / U_0 を得る。 U_0 は, t_{b1} における ρ_a , μ_a を考慮して, U_{mf} の 2~3 倍に選ぶことにより, 一応 L_f をきめることができる。

次に, この乾留における熱収支は, 壁からの放熱がない場合, (1) 式のようになる。

$$G_0 x H_r = F_0 [C_{pc}(t_b - t_0)(1-w) + w\{1 \times (100 - t_0) + C_{pw}(t_b - 100) + \lambda\}] + G_0 C_{pa}(t_b - t_a) \dots (1)$$

式(1)において右辺の第 1 項は, 石炭および石炭中の水分を乾留温度まで加熱するのに要する熱量であるが, 水分は約 5% と小さい値なので, この項を $F_0 C_{pc}'(t_b - t_0)$ とおくと, 次のようになる。

$$G_0 \{x H_r - C_{pa}(t_b - t_a)\} = F_0 C_{pc}'(t_b - t_0) \dots (2)$$

(2) 式を変型すると

$$F_0 = G_0 x \left\{ \frac{H_r - C_{pa}(t_b - t_a)}{C_{pc}'(t_b - t_0)} \right\} \dots (3)$$

(3) 式によって試験結果を整理すると, F_0 と $G_0 x$ との関係は図 3 に示すようになった。この図において, 350°C, 400°C の場合, 直線とならないのは, 反応率が低いためである。

(2) 式を, 操業上, 日常用いる型に変えると, $F_0 =$

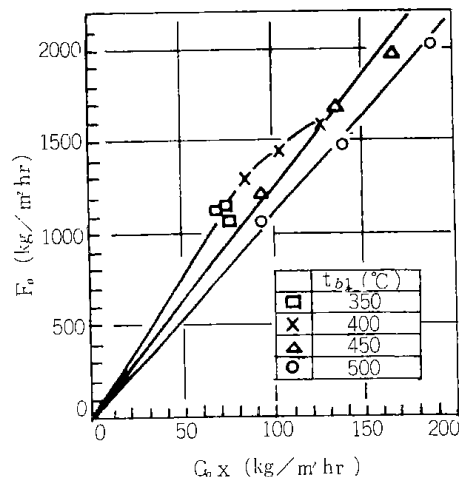


図 3 F_0 と $G_0 x$

F/A_T であるから 1 段目は,

$$\frac{F_1}{A_{T1}}(t_{b1} - t_0) = 36 \rho_a U_{01} K_1 \dots (4)$$

ここで

$$K_1 = \frac{H_r}{C_{pc}'} x - \frac{C_{pa}}{C_{pc}'} \dots (5)$$

である。

K_1-x の関係を図 4 に示した。この図から, 先に仮定した x によって, F_1 に対応する A_{T1} が求められる。

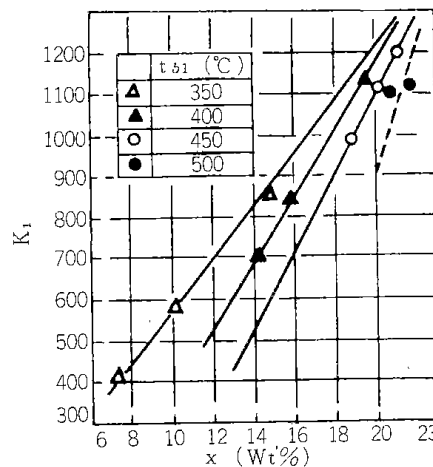


図 4 K_1 と x

同じように, 2 段目についても, U_{02} , L_{f2} を決定するが, 図 2 から判るように, 500°C 以上では, 反応速度が早いために, 実用上は, L_f を流動化のし易い領域にきめれば, 反応率は 90% 以上となる。

次に $F_2 = \eta \cdot F_1$ であるから, (η は図 6 に示す。)

$$\frac{\eta F_1}{A_{T2}}(t_{b2} - t_{b1}) = 36 \rho_a U_{02} K_2 \dots (6)$$

から A_{T2} を決定する。

ここで K_2 については, t_{b2} で整理すると, 図 5 に示すようになって, 系統的な関係は得られなかったが, 設計上は, この図から得た値を用いて A_{T2} を決

定しても、 U_{02} の操作によって、所要の t_{b2} を得る事ができる。

滞留時間 θ_c は、 $\theta_c = L_f \cdot A_T / F \times \rho_f$ または $L_f \cdot A_T / \eta F \times \rho_f$ で一方的にきまってしまう。

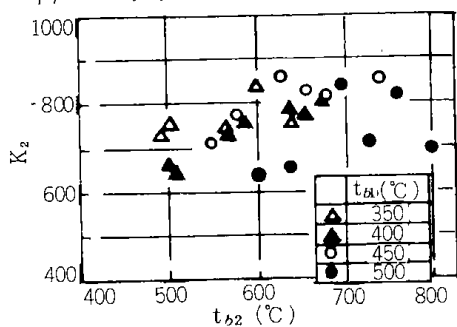


図5 K_2 と t_{b2}

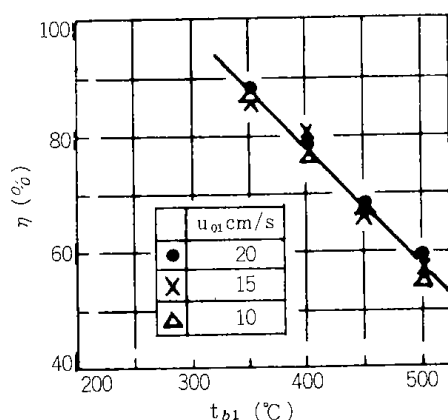


図6 収率と層内温度

次に温度制御は、1 段目では給炭量制御方式をとったが、2 段目では、空気量制御方式をとる。

(6)式から

$$\frac{t_{b2} - t_{b1}}{36\rho_a U_{02}} = \frac{K_2 A T_2}{\eta F_1}$$

となり、 t_{b1} によって一定の値となる。本試験の場合も第7図に示した。

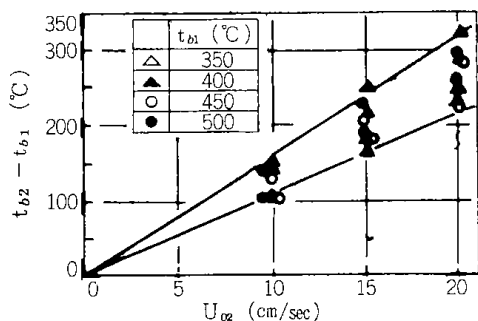


図7 $t_{b2} - t_{b1}$ と U_{02}

(2) 収率等について

1, 2 段の層内温度と乾留粉の揮発分との関係を図8に示した。

また、1 段のみで乾留した場合と、2 段で乾留した

場合のカサ密度と、層内温度との関係を図9に示した。

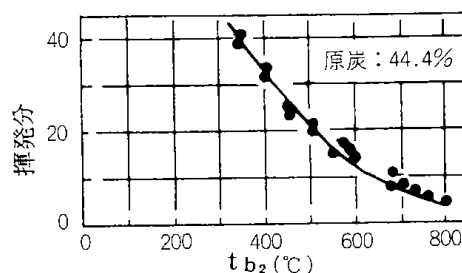


図8 揮発分と層内温度

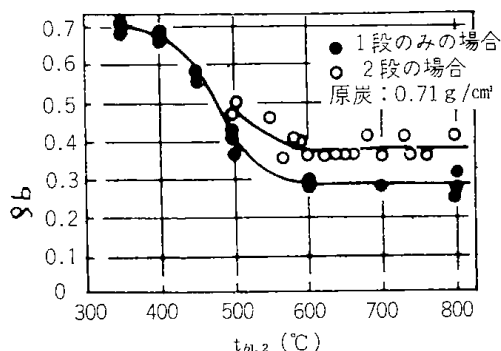


図9 カサ密度と層内温度

5 む す び

1) 試験結果(1), より石炭の乾留を工業的に、多段流動層で行なう場合の設計が十分可能である。

2) 図9より、1 段のみで乾留した場合のカサ密度 ρ_b と、2 段で乾留した場合の ρ_b を比較してみると、明らかに、2 段のほうが、大きい値を示す傾向がみられる。これは、活性炭原料として、強度の点で有利と考えられる。

使用記号

A_T : 炉断面積 (m^2)

F : 処理量 (kg/hr)

F_0 : 乾留炉単位面積当りの処理量 ($kg/m^2 \cdot hr$)

G_0 : 乾留炉単位面積当りの空気質量 ($kg/m^2 \cdot hr$)

H_r : 酸素 kg 当りの反応熱 ($kcal/kg-O_2$)

C_{pa} : 空気の比熱 ($kcal/kg \cdot ^\circ C$)

C_{pc} : 石炭の比熱 ($kcal/kg \cdot ^\circ C$)

C_{pv} : 水蒸気の比熱 ($kcal/kg \cdot ^\circ C$)

L_f : 層高 (m)

X : 酸素の反応率 (—)

x : 反応酸素量の重量分率 (—)

t_a : 吸込み空気温度 ($^\circ C$)

t_b : 層内温度 ($^\circ C$)

t_0 : 室温 ($^\circ C$)

U_0 : 空塔速度 ($cm/sec-N.T.P$)

U_{mf} : 最小流動化速度 (cm/sec-N.T.P)

w : 石炭の水分 (—)

θ_c : 乾留粉の滞留時間 (hr)

θ_g : ガス滞留時間 (sec)

ρ_a : 空気の密度 (kg/m³)

ρ_b : カサ密度 (g/cm³)

ρ_f : 層内比重 (kg/m³)

μ_a : 空気の粘度 (kg/m·sec)

ε : 空隙率 (—)

η : 乾留粉収率 (—)

λ : 水の気化熱 (kcal/kg)

参考文献

1) 新川一彦, 本間専治, 三井茂夫: 炭鉱技術第25巻
第11号

2) 新川一彦, 本間専治, 三井茂夫: 化学工学協会第
35年会要旨集

攪拌流動層による石炭の乾留

——粗粒炭の場合——

河端 淳一・田崎米四郎・三井茂夫

1 緒 言

われわれは、さきに、粒径1㎖以下、あるいは2㎖以下の石炭について、攪拌流動層による乾留を行ってきた。^{1,2)}

しかし、最近、活性炭製造のために、それよりも大きな、2～4㎖という粗粒炭についての乾留を要求された。

実験をはじめてみると、小粒炭の場合にくらべて、非常に不安定で、連続して運転することが困難であった。

特に、層内の上下の温度差は、小粒炭の場合は、全くないにもかかわらず、この場合は、甚だしく現われた。

そこで、この温度差と、分散板、流速等の関係を明らかにして、安定な運転の出来る領域を見出した。

2 実験装置及び試料

実験装置のフローシートを図1に示す。装置は、分散板として、開口比0.7～3.0%、孔径が、1,2,3㎖の多孔板を用いた流動層炉であり、溢流管の高さは、

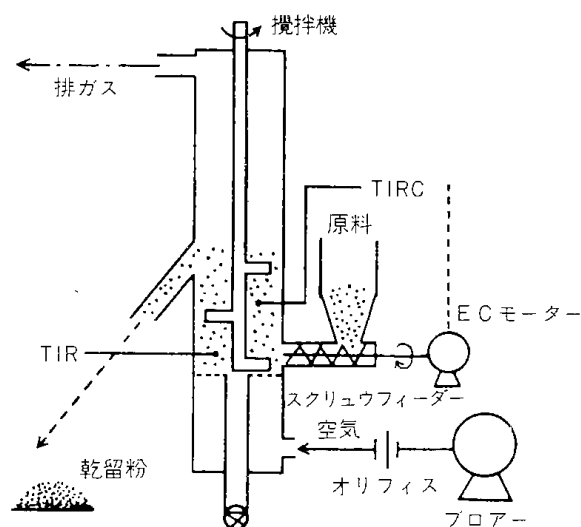


図1 実験装置

分散板から25cmである。

流動化ガスは、空気を使用し、 U_{mf} の4～10倍の空塔速度で実験を行なった。但し、実験を開始する時に、このような流速にしておくと、反応が進まないで、最初は、10 cm/sec位の流速にして、外熱ヒーターによって加熱した。そして、炉内温度が、石炭の反応が始まる200℃位になったら、流速を徐々に高めてゆき、所定の値にもっていくようにした。

乾留温度は、500、600、700、800℃の4点であり、温度制御は給炭量によって行なった。給炭は、分散板から7cmの高さのところにつけたスクリュウフィーダーによって行なった。

試料は、太平洋炭の2～4㎖の粗いものであり、 U_{mf} は85 cm/sec、揮発分48.5%、固定炭素39.6%、灰分7.0%、水分4.9%である。

3 実験結果

(1) $T_b - T_b' = \Delta T$ について

炉内温度を測定する熱電対は、分散板から、5 cm

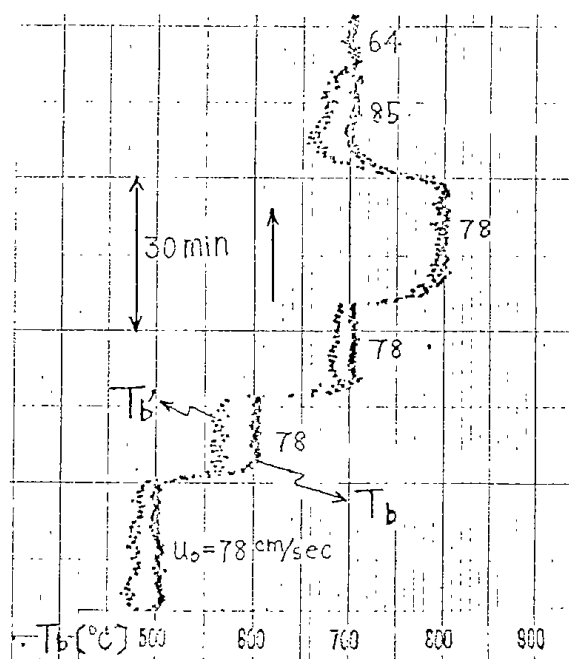


図2 温度チャート

(T_b)と15cm(T_b)の高さの、炉のほぼ中心部に2カ所取付けた。なお、温度制御は15cmの熱電対で行なった。

$\alpha=1.7\%$ ($D_d=1\%$)の分散板を使用し、乾留温度、流速を変えた時の温度チャートを図2に示す。 T_b と T_b' とは差があり、この差 ΔT が小さい程流動が均一であり、流動層は安定しているといえる。又、 ΔT を小さくすることは、製品の品質の上からも重要である。

(2) F_0 と ΔT との関係

ΔT は原料の処理量 F_0 に依存することを図3に示す。 F_0 が4,000kg/m²hrをこえと、 ΔT は非常に大きくなり、不安定な領域である。 F_0 が3,500kg/m²hr以下になると、 ΔT は小さくなり実験的にも安定な領域であることを確かめた。

(3) α と ΔT との関係

F_0 が3,500~4,000kg/m²hrの間は、中間領域である。この領域における ΔT と α との関係を図4に示す。開口比が小さい場合には、ほぼ安定した状態であるが、開口比が大きいと、不安定である。これは、3%の時の流速が大きかったことも原因のひとつであり、流速と ΔT との関係については後述する。

(4) D_d と ΔT との関係

図4に示したうちで、 $\alpha=0.7\%$ の分散板の穴径を変えた時の ΔT を求めた。これを図5に示す。穴径が1%の場合には、 ΔT はほぼゼロであり、安定であるが、穴径が大きくなると、 ΔT も大きくなる。これは、分散板上の不動粒子層に起因するものと考察される。³⁾

4. 酸素反応率

酸素反応率と θ_g との関係を図6に示す。この反応はピストン流れとして取扱うことができる。500, 700, 800℃の場合の ΔT を U_0 についてプロットしてみると、図7のようになる。この現象は、酸素反応率と、流動空気の流れ、石炭供給量とのバランスに起因するものと思われる。これらについての定量的な取扱いが出来なかったが、実験上、700℃の運転が、もっとも安定していた。

5 製品のカサ密度及び収率

乾留温度とカサ密度との関係を図8に示す。なお、原炭のカサ密度は0.68gr/cm³である。乾留した製品の収率は同図に示した。

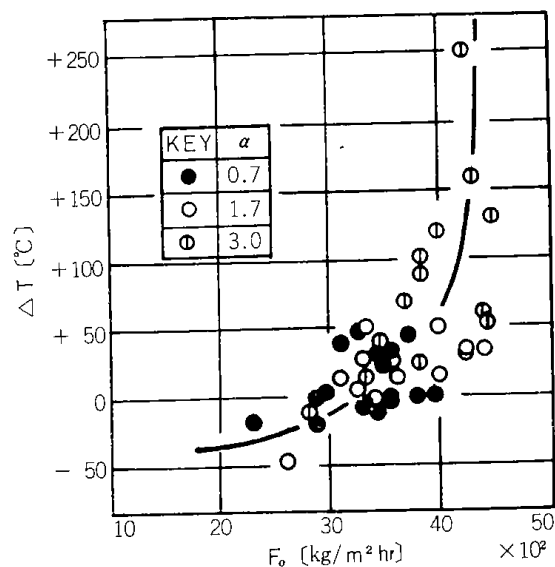


図3 F_0 と ΔT

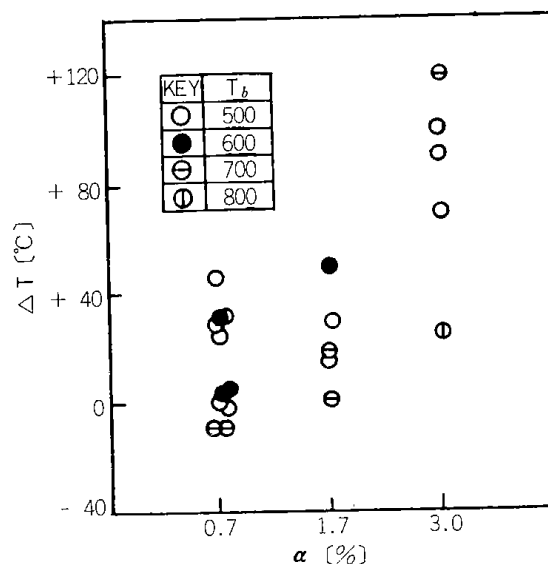


図4 α と ΔT

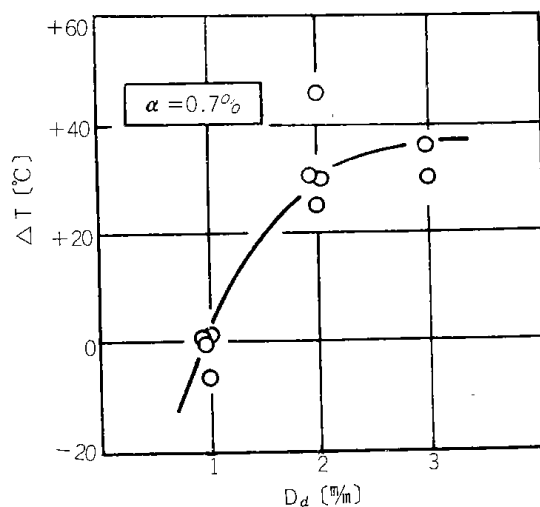
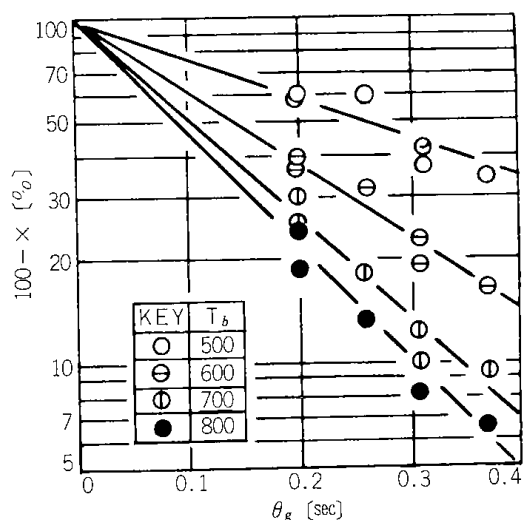
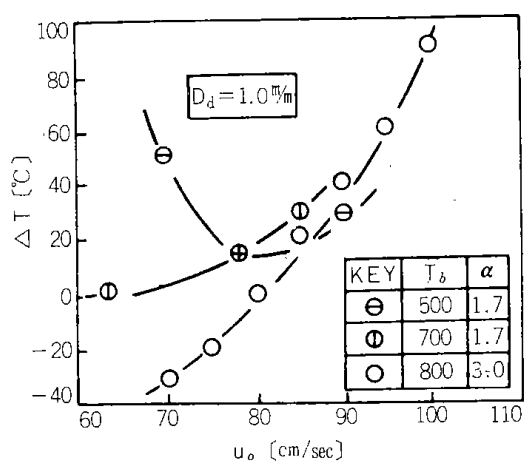
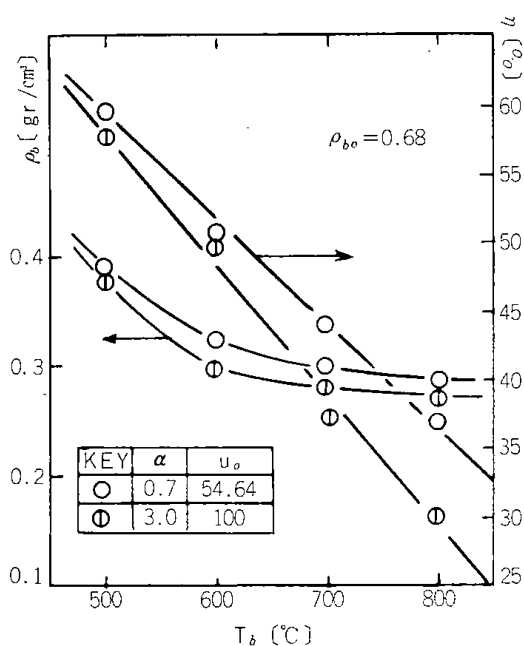


図5 D_d と ΔT

図6 θ_g と $100-X$ 図7 U_0 と ΔT 図8 T_b と ρ_b

6 結 言

- (1) 2～4%の粗粒炭を流動乾留することが可能であることを確かめた。
- (2) その際、炉内の上下方向の温度差 ΔT によって、流動層の安定性をあらわした。
- (3) ΔT は、原料の供給量によって、3つの領域に分かれ、中間領域では、適当な分散板を使用することによって、安定な操作を行ない得ることが分った。
- (4) 特に、開口比が小さく、穴径も小さい分散板がよいことが分った。

使用記号

T_b : 分散板から5cmの高さの層温度 [°C]

T_b : 分散板から15cmの高さの層温度 [°C]

ΔT : $T_b - T_g$ [°C]

U_{mf} : 最小流動化速度 [cm/sec-N. T. P.]

U_0 : 空塔速度 [cm/sec-N. T. P.]

α : 分散板の開口比 [%]

D_d : 分散板の穴の径 [mm]

ρ_{bo} : 原炭のカサ密度 [gr/cm³]

ρ_b : 乾留炭のカサ密度 [gr/cm³]

X : 酸素反応率 [—]

η : 収率 [%]

参考文献

- 1) 三井, 河端, 田崎: 化工協会第33年会要旨集
- 2) 河端, 田崎, 三井: 化工協会第34年会要旨集
- 3) 牧島, 白井: 化工協会第34年会要旨集

攪拌流動層による石炭の乾留

—流動化空気中の酸素の反応率について—

河 端 淳 一・田崎米四郎・三井茂夫

1 緒 言

近年、公害による急速な環境汚染が大きな社会問題となり、その防止対策の一つとして活性炭の需要が増大してきているが、生産量、価格とも社会的需要を満たすには至っていない。この原因には、原料の不足、製造法の複雑さなどが考えられ、国内で大量に生産される石炭からの良質で安価な活性炭の製造が望まれている。石炭から活性炭を製造する際、賦活工程の前に炭化工程、いわゆる低温乾留を行なう必要がある。流動層、あるいは噴流層による石炭の内熱低温乾留は古くから行なわれているが、装置の運転状況とか、物質収支などについての報告¹⁾²⁾³⁾が主で、ガスの反応成績についての研究はほとんど行なわれていない。本研究における乾留は自燃式であるため、流動化空気中の酸素の反応率が原炭処理量を決定する大きな因子となる。熱収支、物質収支などについてはすでに報告³⁾したので、本研究においては、流動化空気中の酸素の反応率に着目し、それに及ぼす乾留温度、分散板の開孔比の影響などについて検討を加え、石炭の内熱低温乾留における空気中の酸素の反応について速度論的考察を行なったので報告する。

2 原 料

実験試料には、北海道、北空知地区の弱粘結炭であ

表1 使用石炭の性状

工業分析	水分(wt%)	2.5
	灰分(wt%)	12.3
	揮発分(wt%)	38.4
	固定炭素(wt%)	46.8
最小流動化速度(cm/sec NTP)		4.5
ボタンナンバー		4
粒径分布	+ 28 mesh (wt%)	2.1
	- 28 + 48	20.8
	- 48 + 80	30.2
	- 80 + 170	27.1
	- 170	19.8

る三井砂川炭を用いた。原料はロータリーキルンによって水分が2~4%になるまで乾燥したうえ、とくに大きな粒子はふるい分けして取り除いた。試料の工業分析値、ボタンナンバー、常温、常圧における最小流動化速度 U_{mf} などを表1に示す。また、試料の熱天秤曲線とギスラー流動度を図1に示す。

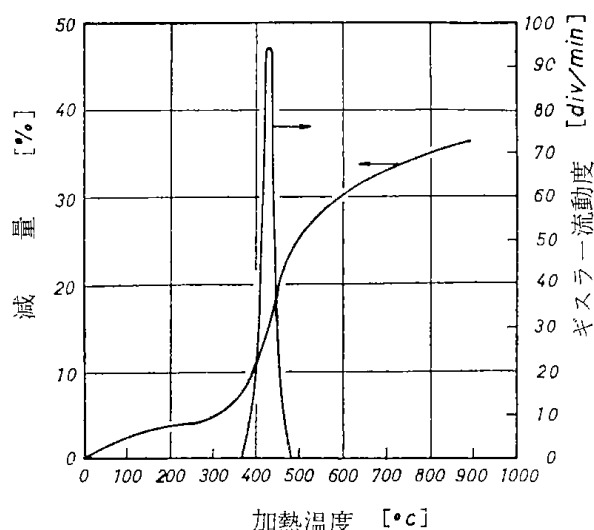


図1 石炭の熱天秤曲線およびギスラー流動度

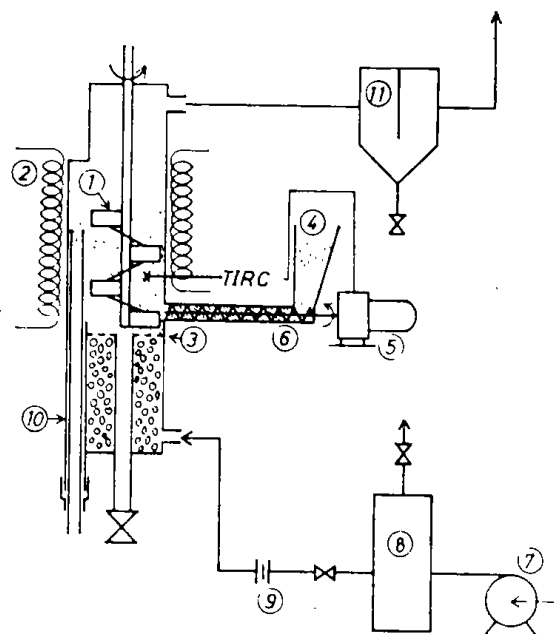
3 実験装置および方法

3・1 実験装置

内径105mmの攪拌式空気流動層炉を使用した。炉本体の材質は SUS 27 のステンレスで、炉の高さは1,100mm、保温材は岩綿を使用した。ガス分散板はステンレス製の多孔板を使用した。流動層の高さは粒子のオーバーフローパイプを動かすことによって0~50cmまで、任意に変えることができたようにした。実験装置のフローシートを図2に示す。

原料はスクリーフィーダーで炉内のガス分散板直上に供給、乾留されて溢流管から排出される。流動化ガスは常温常圧の空気を使用した。

石炭を乾留すると、図1に示すように300°C付近から揮発分が脱離しはじめ、450°C近傍でその脱離速度



- | | |
|---------------|-------------|
| 1. 攪拌機 | 7. ブロー |
| 2. ヒーター | 8. サービスタンク |
| 3. 分散板 | 9. オリフィス |
| 4. 原料ホッパー | 10. 製品排出パイプ |
| 5. モーター | 11. 集塵器 |
| 6. スクリューフィーダー | |

図2 実験装置のフロシート

が最大になる。この温度では石炭の可塑性も高く、したがって石炭粒子は粘結しやすい状態にある。ガス分散板として多孔板を使用している本実験装置においては、分散板上に不動粒子層⁴⁾が存在し、これらの粒子を流動させなければ石炭の粘結が起り、局部的に異常な高温状態をひき起こすことになる。このような状態をさけるために、本実験装置においては分散板直上を攪拌羽根によって攪拌し、不動粒子層が形成されることを防いだ。羽根は炉半径とほぼ同じ長さで、羽根板角度45°で攪拌軸のまわりに螺旋状に数個つけ、粒子層を持ち上げるように回転した。

3・2 運転方法および操作条件

(1) 流動化空気速度 U_0

粒径分布のある石炭を乾留する場合、大きな粒子の分散板上への沈積、小粒子の飛び出しに注意する必要がある。圧力損失の変化から求めた最小流動化速度では必ずしも全粒子が流動せず、大きな粒子は分散板上に沈積することが、透明アクリル管 (内径10cm) の流動層で観察された。最小流動化速度の2～3倍の流速にすると、全粒子が流動するようになるので、本実験においてはその値を基準にした。その流速では、小粒子の飛び出しも原炭に対して高々10%位であった。

(2) スタートアップ

石炭を炉内に充填し、所定の空気速度で石炭を流動させつつ、外熱ヒーター (約1.5 kW のシースヒーターを直接、炉に巻いた) で加熱した。層内の温度が石炭の酸化反応が始まる 300℃ をこえれば自燃式で運転できるが、本実験においては外熱ヒーターを保温の目的で使った。

(3) 乾留温度と温度制御

乾留温度 t_b は、賦活用炭材の製造を目的としているので、炭材の賦活試験の結果⁵⁾ および石炭の粘結などのトラブルなしに乾留できることを考慮して、400～460℃ とした。石炭と酸素との反応は発熱反応であるので、この反応熱を利用し、石炭の供給量によって層内温度の制御を行なった。すなわち、熱電対で検出した層内温度の変動に従って電磁式変速モーターを用いてスクリーフィーダーの回転数を変える方法である。この方式によって、 $\pm 2^\circ\text{C}$ の精度で乾留温度を制御することができた。

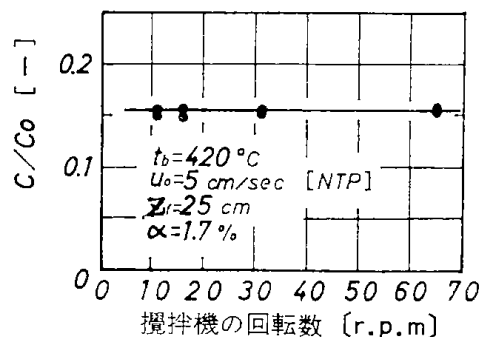
(4) 流動化空気中の酸素の未反応率の測定

乾留ガスを採取し、ガスクロマトグラフによって未反応酸素濃度を測定した。充填剤はモレキュラーシーブ5Aで、アルゴンをキャリアーガスとして使用した。

4 予備実験

(1) 攪拌機回転数の違いによる酸素未反応率の変化

攪拌機の回転数を10～65 r.p.mまで変えて、流動化空気中の酸素の未反応率 C/C_0 の変化を測定し、その結果を図3に示した。ここに C は乾留ガス中の酸素濃度、 C_0 は空気中の酸素濃度である。図3に示したように、回転数の違いによる酸素未反応率の変化はほとんどなかった。この結果から、攪拌機の回転数は10 r.p.mとした。

図3 C/C_0 に対する攪拌機の回転数の影響

(2) ガスサンプリングの位置の違いによる酸素未反応率の変化

① 炉内半径方向

溢流管からの高さ (Z_g) 2 cmの炉壁にあけた穴に、

ガスサンプリングパイプをさし込み、炉中心から炉壁までサンプリング位置を変えてガスを採取し、各位置における酸素未反応率を測定した。その結果を図4に示す。なお、図中 r とは無次元化した炉中心からの半径方向の位置を示す。図4に示すように、炉内半径方向で酸素未反応率に有意の差はみられなかった。

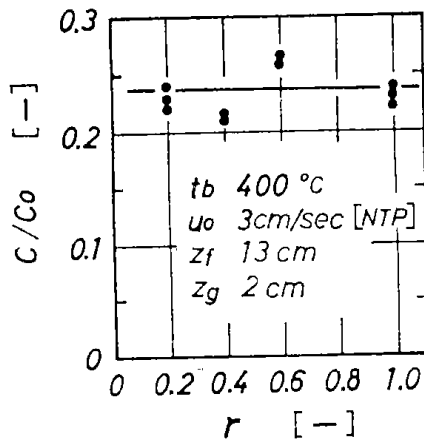


図4 C/C_0 に対するガスサンプリング位置の影響

② 炉内軸方向

炉壁にガスサンプリング穴を数個あけ、サンプリング位置が高さ方向で違った場合の酸素未反応率の変化を測定した。その結果は、図5に示すように、サンプリング位置が溢流管からの高さにして、15cmまでは、未反応率に有意の差はみられないが、それ以上の高さになると、いわゆる after burning によって急に小さくなった。なお、図中 z_g は溢流管からガスサンプリング位置までの高さを示す。

以上の①、②の実験結果によって、本実験におけるガスサンプリング穴は、溢流管の上部10cmの炉壁に取

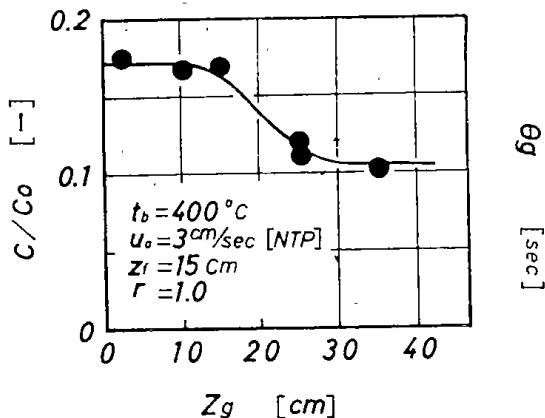


図5 C/C_0 に対するガスサンプリング位置の影響

り付けた。

5. 実験結果と考察

5.1 乾留温度を変えた場合の酸素未反応率の変化

流動化空気の見掛けの層内平均滞留時間 θ_g と、流動化空気中の酸素の未反応率 C/C_0 との関係の実測値を図6に示す。ここに θ_g は、(流動層高さ Z_f)/(空塔ガス速度 U_0)で定義し、 Z_f 、 U_0 を装置条件、実験条件の範囲内で選ぶことによって変化させた。ガス分散板は孔径2mm、開孔比1.7%の多孔板を使用した。

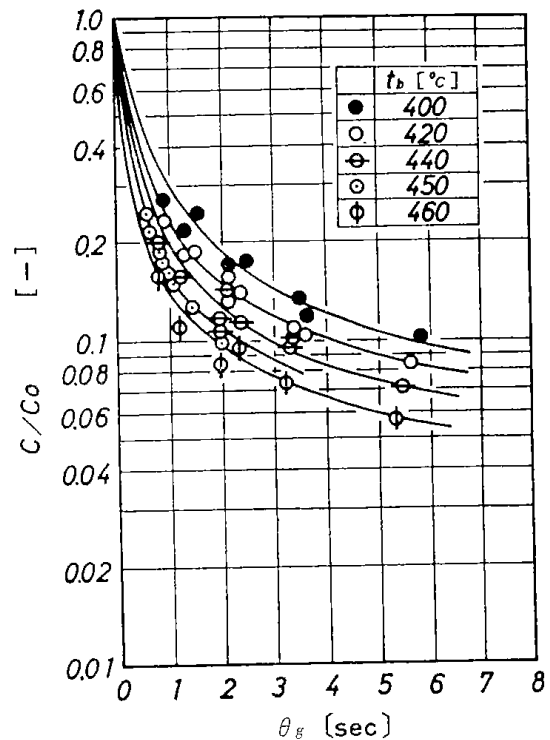


図6 C/C_0 と θ_g の関係

図に示したように、酸素の未反応率は θ_g の増加とともに、また θ_g が同じでも乾留温度が高くなるに連れて減少している。

気固系流動層における化学反応率の推算、整理の方法についてはすでに多くの報告がある。しかし、石炭の空気による内熱低温乾留における化学反応速度定数 k を求めることは実験的に困難であり、既存のモデルによって本実験結果を解析することはできなかった。また、石炭の構造および反応は複雑で、その反応率を定量的に測定することは困難であるが、脱揮発率を近似的に石炭の反応率を表わすものと考えることができよう。本実験においては、石炭粒子の層内平均滞留時間は数分で、この範囲では乾留後の石炭の揮発分は主に乾留温度に依存し、滞留時間によらず、ほぼ一定となった。

そこで、石炭の反応率は一定とみなし、その酸化反応を酸素に関する一次反応と仮定したうえ、完全混合基準の接触効率 β^{61} を

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \beta k \theta_g} \quad \dots\dots\dots (1)$$

で定義し、これにより反応率の変化について考察しよう。図6の実験値を結んで得られた曲線を用いて、 θ_g に対する $C_0/C - 1$ の関係を求め、それを図7に示した。この曲線の勾配から各 θ_g における βk の値を計算し、それと乾留温度との関係をアレニウスプロットで示したのが図8である。接触効率 β は θ_g が同じならば乾留温度が違って変わらないと考えられるので、図8の各直線から、石炭の空気による内熱低温乾留に

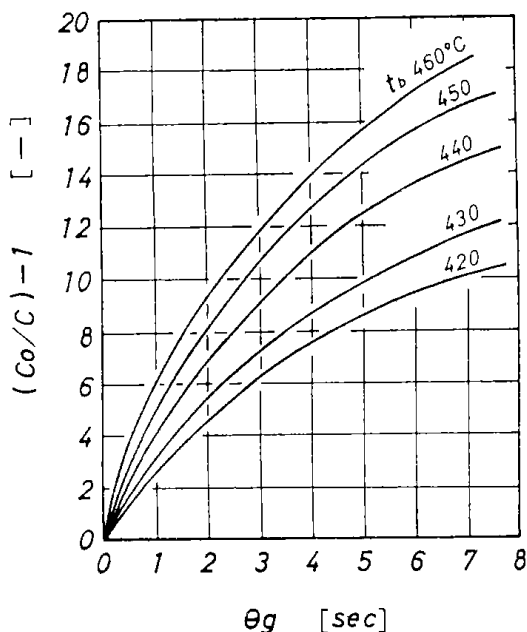


図7 $(C_0/C) - 1$ と θ_g の関係

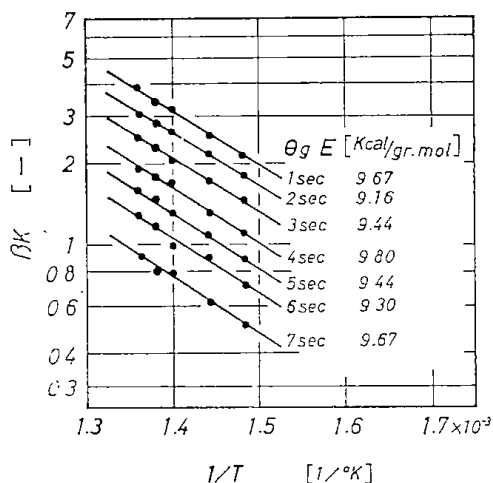


図8 βk と $1/T$ の関係

おける見掛けの活性化エネルギーを求めることができる。求めた活性化エネルギーは図8中に示したように、 θ_g の違いによって有意の差はみられず、約9.5 kcal / g.mol となった。

次に、乾留温度が同じならば、反応速度定数 k は同じであるから、各乾留温度での θ_g の違いによる βk の変化は β のみの変化によるものと考えられる。 β は θ_g が大きくなるにしたがって小さくなることがわかった。

5・2 分散板の開孔比の違いによる酸素未反応率の変化

流動乾留装置設計の一つのポイントは、流動状態、反応率に与える影響が大きい分散板の開孔比 (α)、孔径 (d_d) の決定にある。流動層による圧損失の10~20%の圧損失を分散板に与えると、よい流動状態が得られるといわれており、それに合うように開孔比を決めればよい。反応率をあげるという立場から考えると、孔径を小さくし、気泡を大きくしないほうがよいが、あまり孔径を小さくすると乾留の際発生するタールなどによる目づまり、さらにはスケールアップの際の機械工作上の問題も生ずる。それゆえ、本実験においては、孔径は2 mmとし、開孔比を変える、つまり穴数を変えて、それが酸素反応率に与える影響について検討した。

開孔比 α は 0.5, 1.0, 1.7% (穴数はそれぞれ14, 28, 47個) の3種類にした。乾留温度450℃で実験した結果を図9に示す。この結果を、5・1で行なったのと同じ手法により整理した。それを図10に示す。乾留温度は450℃一定であるから、反応速度定数 k は変わらない。それゆえ、 βk の変化は接触効率 β の相対的な変化と考えることができる。図10は穴数が多くなるとともに接触効率は増大することを示している。なお、こ

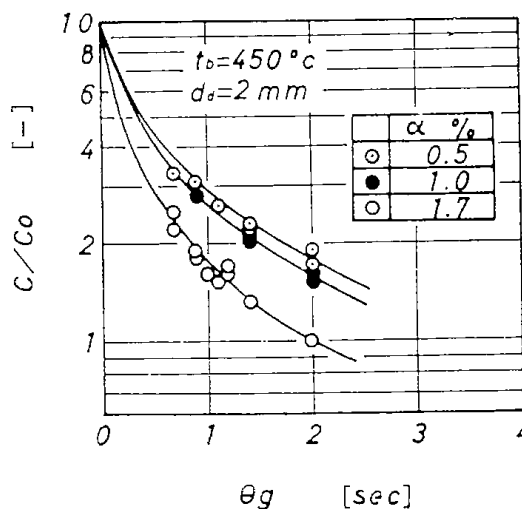


図9 C/C_0 と θ_g の関係

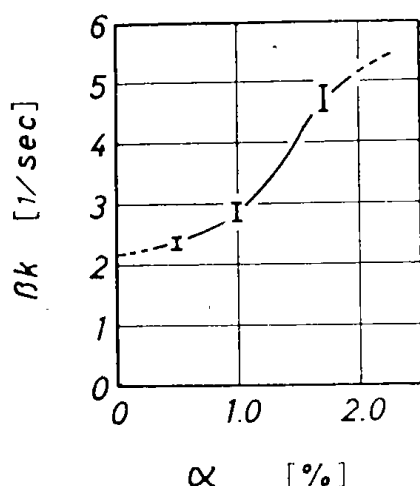


図10 βk に対する α の効果

これらの開孔比の範囲では分散板による圧損失は流動層の圧損失の10~20%の間にあり、よい流動状態が得られた。

以上の結果、分散板の開孔比は1.0~1.7%程度が酸素反応率の点から有利であろう。これ以上の開孔比の分散板では、いわゆる偏流が起こることもあり、適切ではないようである。

6. 結 言

賦活用炭材製造の目的で、内径155mmの攪拌式空気流動層を用いて石炭の内熱低温乾留を行ない、流動化

空気中の酸素の反応率に与える乾留温度、分散板の影響について検討した。完全混合基準の接触効率を β とし実験結果の整理を行なった。その結果、

- 1) β は流動化空気の層内平均滞留時間 θ_g が大きくなるにしたがって小さくなった。
- 2) 石炭の空気による内熱低温乾留の見掛けの活性化エネルギーは約9.5kcal/g.mol となった。
- 3) ガス分散板は開孔比が1.0~1.7%ぐらいのものが、流動状態、酸素の反応率の点から考えて適切であることがわかった。

なお、本実験で得られた乾留温度450℃のチャーを、水蒸気賦活した結果、メチレンブルー吸着能が200~300mg/g、比表面積が1,000~1,400m²/gの性能を持つ活性炭が得られた。

文 献

- 1) 馬場他, “石炭化学工業” p.279 (昭和38年), 産業図書
- 2) 三井他, 化学工学34, 1026 (1970)
- 3) 無煙燃料研究グループ, 燃料協会誌 48, 54 (1969)
- 4) 牧島他, 化学工学協会 第34年会要旨集 (1969)
- 5) 石橋他, 化学会第24年会前刷集 (1971)
- 6) 越後谷他, 化学工学32, 571 (1968)

Low Temperature Carbonization of Coal in Stirred Fluidized Bed

—On Conversion of Oxygen of Fluidizing Air—

by Junichi Kawabata, Yoneshiro Tazaki and Shigeo Mitsui

SYNOPSIS: —Both the carbonization process and the activation process are necessary to make activated carbon from coal. This paper is concerned with the effects of the carbonizing condition and the distributor of fluidizing air on conversion of oxygen in carbonization process. The coal was carbonized in stirred fluid-bed (105 μ m in diameter). The fluidizing gas was air.

Since it was impossible to determine the reaction rate constant, the concept of contact efficiency β was introduced to analyze the experimental data.

Then it can be concluded that

- 1) the value β decreases as the apparent residence time of air θ_g becomes larger.
- 2) the apparent activation energy in carbonization of coal was about 9.5 kcal/g. mol.
- 3) the open fraction of the distributor was suitable in the range of 1.0 to 1.7 %.

This results are available for the design of carbonization plant of coal by use of fluidized bed.

攪拌・流動層による石炭の乾留

—装置径のガス側反応率に対する影響について—

河 端 淳 一・田 崎 米 四 郎・新 川 一 彦
本 間 専 治・三 井 茂 夫

緒 言

近年、公害による急速な環境汚染が大きな社会問題となり、特に、工場廃水などの処理用に安価な活性炭が要求されている。活性炭の原料としては、現状の木質資源からの供給には限度があり、安定した原料として石炭を見直す必要がある。このような見地から、当試験所では流動層技術を応用し、石炭からの活性炭製造法の研究をすすめてきた。

石炭から活性炭を製造する際、賦活工程の前に、脱揮発のための炭化工程、いわゆる低温乾留を行なう必要がある。石炭の流動化法による低温乾留は古くから行なわれているが、装置の運転状況とか、物質収支などについての報告^{1,5,6)}が主で、ガスの反応成績とか、スケール効果についての研究はほとんど行なわれていない。

本研究においては、内径が105, 300, 500, 800mmの4種類の攪拌式空気流動層によって、三井砂川炭、北炭幌内炭の低温乾留を行なった。この低温乾留は内熱式であるので、流動化空気中の酸素の反応率が原料処理量を決定する大きな因子となる。そこで、本研究においては流動化空気中の酸素の未反応率に着目し、それにおよぼす装置径の影響について検討を加え、石炭の流動乾留におけるスケール効果についての知見を得たので報告する。

実 験 試 料

実験に用いた試料は、北海道の北空知地区に産する弱粘結炭である三井砂川炭と微粘結炭の北炭幌内炭である。原料は、ロータリーキルンで水分が2~4%になるまで乾燥した後、粉碎し、特に大きな粒子は篩分けして取り除いた。これらの試料の工業分析値、粒径分布、ボタンナンバー、常温、常圧における最小流動化速度 u_{mf} などを、表1に示す。なお、内径300, 500mm炉では砂川炭(b), 800mm炉では幌内炭を使用した。内径105mm炉では、全試料についての実験を行

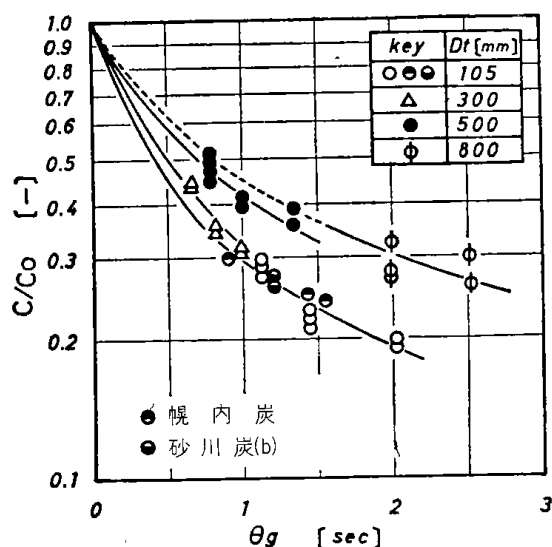
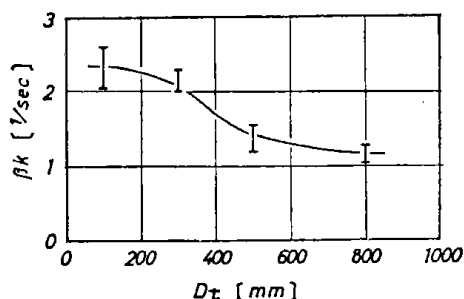
ない、炭種の違いによって反応率に差のないことを確かめた。

実験装置および方法

2・1 実験装置

基礎実験装置として内径105mm、中規模試験装置として300mm、パイロットプラントとして500, 800mmの攪拌式空気流動炉を使用した。各装置とも、その構造は原理的に同じなので、代表例として内径800mm炉のフローシートを図1に示した。各装置における細部の相違は、表2に示した。原料は、スクリュフイダーで炉内のガス分散板直上に供給、乾留されて、溢流管から排出される。流動化ガスは、常温、常圧の空気を使用した。

石炭を乾留すると、図2に示すように、300℃付近から揮発分が脱離しはじめ、450℃近傍でその脱離速度が最大になる。この温度では石炭の可塑性も高く、したがって、石炭粒子は粘結しやすい状態にある。ガス分散板として多孔板を使用している本実験装置においては、分散板上に不動粒子層⁴⁾が存在し、これらの粒子を流動させなければ、石炭の粘結が起こり、局部的に異常な高温状態をひき起こすことになる。このような状態をさけるために、本実験装置においては分散板上を攪拌羽根によって攪拌し、不動粒子層が形成されることを防いだ。羽根は炉半径とほぼ同じ長さであり、羽根板角度45°で攪拌軸のまわりに螺旋状に数個つけ、粒子層を持ちあげるように回転した。流動化空気中の酸素の反応率に与える攪拌機回転数の影響は、回転数を10, 15, 30, 65r.p.mと変えて、内径105mmの装置で調べた。その結果、回転数の変化による反応率の違いは認められなかった。内径300, 500, 800mmの装置においては、攪拌機の回転数を変えて実験することは装置運転上困難であった。それゆえ、内径105mm炉の実験結果に基づき、全装置とも、攪拌機の回転数は10r.p.mとした。

図3 C/C_0 と θ_g との関係図4 βk に対する塔径の効果

熱電対で検出した層内温度の変動に従って電磁式変速モーターを用いてスクリュフイダーの回転数を変える方法である。その結果、原炭供給量は塔断面積にほぼ比例し、いずれの装置においても、700~900kg/hr.m²となった。なお、各装置において、 $\pm 2^\circ\text{C}$ の精度で乾留温度を制御することができ、層内での温度分布は認められなかった。

流動化空気速度 粒径分布のある石炭を乾留する場合、大きな粒子の分散板上への沈積、小粒子の飛び出しに注意する必要がある。圧力損失の変化から求めた最小流動化速度では必ずしも全粒子が流動せず、大きな粒子は分散板上に沈積していることが、透明アクリル管（内径10 cm）の流動層で観察された。最小流動化速度の2~3倍程度の流速にすると、全粒子が流動するようになるので、本実験においてはこの値を基準にした。

流動化空気中の酸素の未反応率の測定 溢流管の直上部の炉壁にあけた穴から乾留ガスを採取し、ガスクロマトグラフによって未反応酸素濃度を測定した。モレキュラーシーブ5Aをカラムに充填し、アルゴンをキャリアーガスとして使用した。

3. 実験結果および考察

流動化空気中の酸素の未反応率 C/C_0 と空気の見掛けの層内平均滞留時間 θ_g との関係の実測値を図3に示す。ここに θ_g は流動層高 Z_f /空塔ガス速度 u_0 で定義した。図をみると、 θ_g が同じでも、塔径 D_t が大きくなるに従って反応率が悪くなることがわかる。内径800mm炉の分散板のみ開孔比が0.5%であり、他の塔径の装置では1%である。分散板の開孔比が未反応率に与える影響については内径105mmの装置で実験した結果、開孔比が0.5%と1%の分散板とでは、酸素の未反応率に大きな変化はなかった。それゆえ、図3における未反応率の変化は塔径の効果によるものと考えて差し支えない。なお、内径105mm炉で本実験で用いた3種類の石炭の乾留を行ない、その結果を図3中に示した。図に示したように、本実験範囲においては炭種の違いによって未反応率に有意の差は認められなかった。

気固系流動層における化学反応率の推算、整理の方法については、既に多くの報告がある。しかし、石炭の乾留を固定層で行なったところ、メタン、一酸化炭素、水素などが大量に発生し、酸化以外の反応も起こった。したがって、石炭の空気による乾留、すなわち酸化反応における反応速度定数 k を求めることが困難であり、既存のモデルによって本実験結果を解析することができなかった。

また、石炭の構造および反応は複雑で、その反応率を定量的に測定することは困難であるので、脱揮発率を近似的に石炭の反応率をあらわすものと考え、それに与える装置径、粒子の平均滞留時間の影響について検討した。石炭の脱揮発率は乾留温度が高い程大きく、450~620°Cの範囲では5~10分で第一次の揮発分放出を終って、ほぼ一定値となることが知らされている¹⁾。本実験条件（乾留温度450°C、粒子の平均滞留時間8~10分）はこの範囲内にあり、装置径、粒子の平均滞留時間によらず、脱揮発率は31~34%となり、ほぼ一定であった。

そこで、石炭の反応率は一定とみなし、その酸化反応を酸素に関する一次反応と仮定したうえ、完全混合基準の接触効率 β を

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \beta k \theta_g} \quad (1)$$

で定義し²⁾、これにより、塔径による反応成績の相違を評価しよう。図3の実験値をEq. (1)に入れて βk を求めた。その結果を図4に示す。これをみると、総括反応速度定数ともいえるべき βk は塔径が大きくな

るにつれて減少するが、一定値に近づくことが予想されるので、本実験におけるよりも大きな塔径の装置へのスケールアップも可能であろう。先に述べたように、化学反応速度定数 k を実験的に決めることはできなかったので、物理的因子である接触効率 β は独立には決まらない。しかし、本実験においては、乾留温度は一定であるので k は変らない。それゆえ、 βk の変化は、接触効率 β の相対的な変化と考えることができる。このようにして考えると、図4は石炭の空気による流動乾留において、塔径の増加とともに、接触効率は減少するが一定値に近づくことを示している。

本実験結果は、石炭を原料とする賦活用炭材製造のための流動乾留装置の設計に役立つものと思われる。

本実験によって得た炭材を水蒸気賦活したところ、条件にもよるが、メチレンブルー吸着能が200～300 mg/g、比表面積が1,000～1,400 m²/gの活性炭が得られている³⁾。

以上の結果をもとに、北炭化成工業株式会社では活性炭製造の企業化に成功した。また、三井鉱山上砂川鉱業所ではテストプラントが稼動中である。

結 言

賦活用炭材製造の目的で、内径105, 300, 500, 800mmの攪拌式空気流動層を用いて石炭の乾留を行ない、空気中の酸素の反応成績に与える塔径の影響について検討した。完全混合基準の接触効率を β とし、実験結果の整理を行なった。その結果

- (1) 接触効率 β は、塔径が大きくなるに従って小さくなる。
- (2) β はある一定値に近づくことが予想されるので、本実験におけるよりも大きな塔径の装置へのスケールアップも可能である。

[付 記] 炭材を水蒸気賦活した結果、メチレンブルー吸着能が200～300 mg/g、比表面積が1,000～1,400 m²/gの活性炭が得られた。本実験結果をもとにして、石炭からの活性炭製造の企業化にも成功した。

本研究をまとめるにあたり、有益な御助言をいただいた、北海道大学工学部の小林晴夫教授、千葉忠俊氏、理化学研究所の山口賢治氏に感謝の意を表します。

使 用 記 号

C = 排ガス中の酸素濃度	[%]	u_0 = 空塔ガス速度	[cm/sec]
C_0 = 空気中の酸素濃度	[%]	Z_f = 流動層高	[m]
D_t = 塔 径	[m]	β = 完全混合基準の接触効率	[—]
k = 反応速度定数	[1/sec]	θ_g = 空気のみかけの層内平均滞留時間	[sec]
u_{mf} = 最小流動化速度	[cm/sec]		

参 考 文 献

- 1) 馬場他, 産業図書, 石炭化学工業 p. 279(1960)
- 2) 越後谷他, 化学工学³², 571(1968)
- 3) 石橋他, 化学会第24年会前刷集(1971)
- 4) 牧島, 白井, 化学工学協会第34年会要旨集(1969)
- 5) 三井他, 化学工学³⁴, 1026(1970)
- 6) 無煙燃料研究グループ, 燃料協会誌⁴⁸, 54(1969)

4 B—外熱式攪拌流動炉による

砂川炭 600℃—チャーの流動賦活

工藤一至・細田英雄・三井茂夫

佐々木喜八郎（三井鉱山）

1 諸 言

外熱式攪拌流動炉を用い砂川炭を原料に活性炭の回分製造試験を行なった。

各種濃度に混合した水蒸気—空気、水蒸気—L.P.G 燃焼産ガスを流動化ガスとして炭材を賦活し、生成した活性炭について、内部表面積、メチレンブルー吸着量などの各種物性試験を行ない、主として、流動化ガスの組成が炭材の賦活におよぼす影響を検討したので以下にはその結果を報告する。

2 実験方法および装置

2・1 原料石炭の調整

原料石炭には砂川炭を用いた。石橋ら¹⁾は、生成活性炭について砂川炭の炭層相互間の比較検討を行なったが、ここに用いた原料石炭は、特定の炭層の石炭に限定せず、選炭機を経由した一般炭である。

原料石炭は、粒径を10メッシュ（1.68mm）以下に篩分し、その全量を使用した。

原料石炭の粒径分布を図1に示す。図より平均の粒子径は0.9mm、また原料石炭の最小流動化速度 U_{mf} は、実測したところ30 cm/secであった。

原料石炭に関する諸数値を表1に示す。

表1 原料石炭および賦活用炭材の分析・測定値

	W %	VM%	FC%	Ash%	Sm ^t /g	ρ_{ag}/cc
原 炭	2.81	42.11	49.10	5.98	—	0.663
炭 材	7.52	14.76	68.94	8.78	148	0.286

2・2 賦活用炭材の調整—原料石炭の炭化

原料石炭を炭化して賦活用炭材を得る目的には、連続・自燃式攪拌流動乾留炉（レトルトの径155mm、高さ750mm）を用いた。石橋ら¹⁾の結果から、賦活用炭材としては、原料石炭をできる限り高温で炭化したチャーを用いることとし、原料石炭の炭化処理温度を600℃とした。原料石炭は、弱粘結瀝青炭で、その性質上、炭化処理は、

(1) 室温から430℃へ

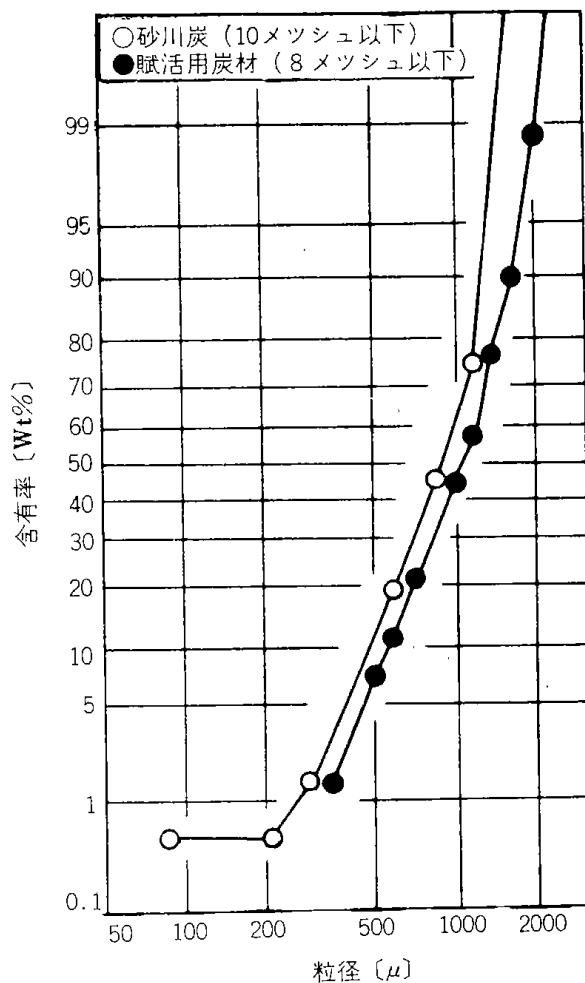


図1 粒径分布

(2) (1)を室温に冷却後460℃へ

(3) (2)を室温に冷却後600℃へ

と三段階で逐次に炭化する方法を採用した。この方法に先行して、室温より600℃まで直接に昇温し炭化する方法も試みたのであるが成功を見ず中止した。

各段階での収率は、それぞれ87%、93%、79%であり、三段階の炭化終了後の対原炭収率Yは64%であった。

生成した賦活用600℃チャーは、賦活を容易にするために、粒径を8メッシュ（2.38mm）以下に篩分し、その全量を使用した。この賦活用炭材の粒径分布は、図

1の如くで、図より平均の粒子径は1.1 μ mであった。
賦活用炭材に関する諸数値は表1に示す通りである。

2・3 炭材の賦活

2・2で得られた賦活用炭材は、外熱式攪拌流動賦活炉（レトルトの径105 ϕ 、高さ750 ϕ ）を使って賦活した。装置の概略を図2に示す。

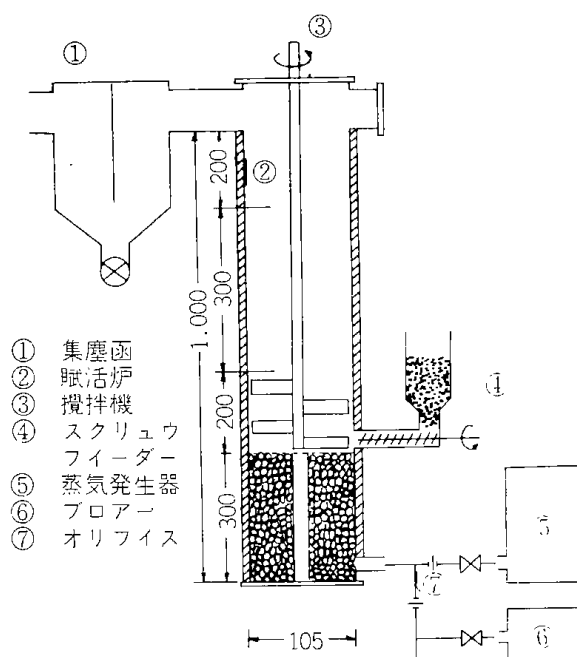


図2 装置

賦活温度 t_{ba} は、石橋ら¹⁾の結果から類推して900 $^{\circ}$ Cとした。

炭材の流動化は、水蒸気-空気-水蒸気-L.P.G 燃焼廃ガスを以下の如く各種濃度に混合したガスで行なった。

- 即ち、
 A_1 水蒸気100%
 A_2 水蒸気 70% 空気30%
 A_3 水蒸気 50% 空気50%
 B_1 水蒸気 50% 燃焼廃ガス50%
 B_2 水蒸気 15% 燃焼廃ガス85%

であった。なお、燃焼廃ガスは、L.P.Gを理論量の空気で燃焼せしめ、燃焼廃ガス中の酸素濃度が十分に低いことの確認は、ガスクロマトグラフィーで行なった。

流動化ガスのレトルト内空塔速度は、炭材の最小流動化速度 U_{mf} が27cm/secであることを考慮して、8cm/sec (20 $^{\circ}$ C, 1気圧の空気に換算した) とし、炭材の一回当りのレトルト充填量は1,000grとした。従って、レトルト内の充填層高 L_c は40cmであった。この充填層高が本装置における最適の充填高であることは、

予備実験を行ない確かめた(図3)。

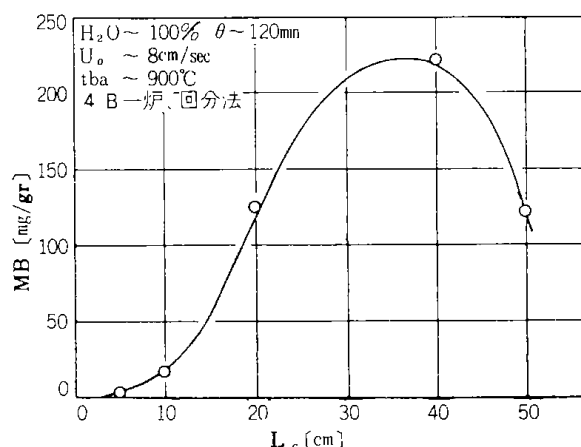


図3 MB— L_c

3 測定方法等について

3・1 分析方法等について

原料炭、賦活用炭材の工業分析、賦活生成物についての高密度、メチレンブルー吸着量、内部表面積等の測定はすべて石橋ら¹⁾の方法によった。

流動層内のガスおよびL.P.G燃焼廃ガスの組成は、ガスクロマトグラフィーと一部ヘンペル式ガス分析法を採用した。特に、L.P.G燃焼廃ガス中の残存酸素の測定にはガスクロマトグラフィーが有効であった。

3・2 流動粒子の滞留時間

炭化処理過程の流動層内における流動粒子の層内滞留時間 θ (min) の表示は次の要領で行なった。

層内重量、すなわち流動層内にある流動粒子の全量 w (gr) を単位時間当りの粒動化粒子の供給速度 F (gr/min) で除した値に依った： $\theta = W/F$

賦活処理過程の層内滞留時間は、流動層内の温度が所定の賦活温度に到達したときからの時間長さによって表示しており、炭材の賦活過程の層内滞留時間の表示方法に限り前項のそれと表示方法が一致している。

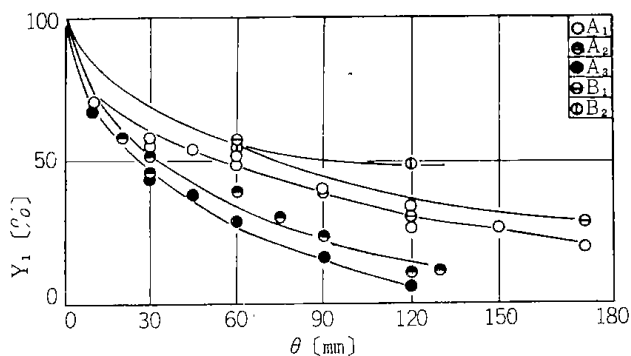
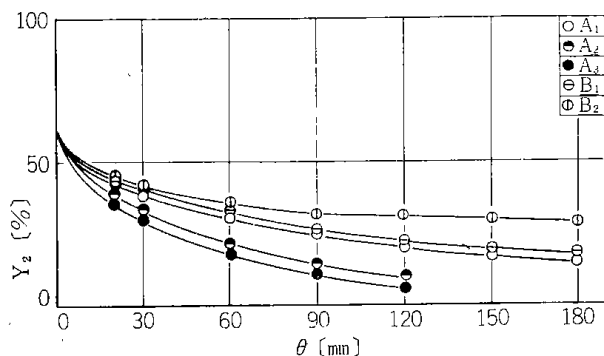
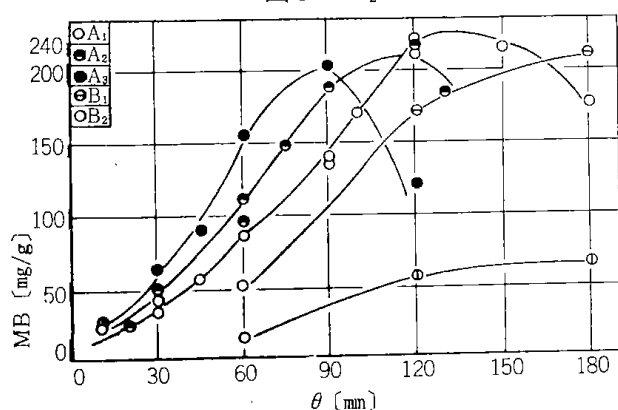
4 結果と考察

4・1 収 率

炭材の賦活収率 Y_1 と炭材の層内滞留時間 θ の関係を図4に示す。

A, B両実験のいずれの曲線も単調な減少の傾向にあり、 θ が同じ場合には、A実験では流動化ガス中の酸素濃度が高い程 $A_1 > A_3 > A_2$ と Y_1 が低ことを示している。

また、 A_1 , B_1 , B_2 の曲線は流動化ガス中の酸素濃度が極めて低い状態では、賦活過程における炭材と水

図4 $Y_1-\theta$ 図5 $Y_2-\theta$ 図6 $MB-\theta$

蒸気の反応で Y_1 が $B_2 > B_1 > A_1$ と流動化ガス中の水蒸気の濃度の影響を大きく受けていることを示している。

従って、 Y_1 の低下は流動化ガス中の酸素濃度に依存し、流動化ガス中に与める酸素の濃度が極めて低い状態では、水蒸気の濃度に依存していることがわかる。

炭材の賦活収率 Y_1 に原料石炭の炭化収率 Y を加味して Y_1 を活性炭の対原炭収率 Y_2 に変換すれば図4は図5となるが、各曲線の傾向は変っていない。

活性炭の対原炭収率と炭材の賦活に要する層内滞留時間の層内滞留時間の検討に資すると思われるので参考に供する。

4・2 メチレンブルー吸着量

賦活生成物のメチレンブルー吸着量 MB と炭材の層内滞留時間 θ の関係を図6に示す。

A実験では、流動化ガス中の水蒸気濃度が高い程

MB の増大する速度が $A_3 > A_2 > A_1$ と小さくなること、換言すれば、水蒸気の濃度が低くても炭材に対して賦活性を有するガス、本実験の場合は特に酸素の濃度が高い程 MB の増大する速度が大きくなることを示している。

A_1 , B_1 , B_2 については水蒸気濃度が高い程 MB の増大する速度は $A_1 > B_1 > B_2$ と大きくなっている。

従って、流動化ガス中に占める賦活性ガス、 A , B 両実験では主として水蒸気と酸素の濃度が低下すると $A_3 > A_2 > A_1 > B_1 > B_2$ と MB の増大する速度は緩慢になることがわかる。

MB の最大値は、流動化ガス中の水蒸気濃度に関係し、最大値を対応する θ とともに示せば、

$$(A_1) \quad MB = 225 \text{ mg/gr} - \theta = 130 \text{ min}$$

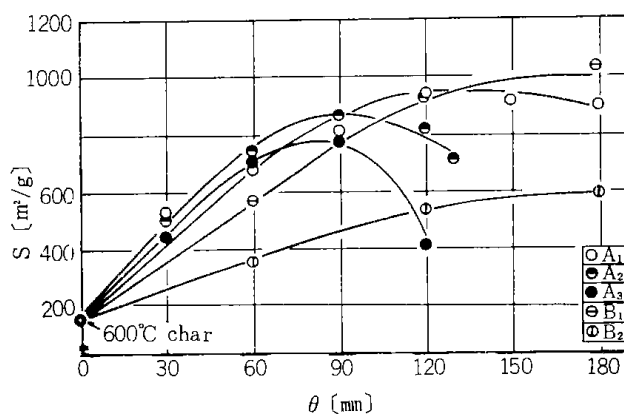
$$(A_2) \quad MB = 210 \text{ mg/gr} - \theta = 110 \text{ min}$$

$$(A_3) \quad MB = 200 \text{ mg/gr} - \theta = 90 \text{ min}$$

であり、 B_1 は A_1 に近似した値を示すが、 θ が180 minでもなお漸増の傾向にあり、 B_2 は流動化ガス中の水蒸気濃度が15%と極度に低いために賦活の進行が極めて緩慢である。

4・3 内部表面積

賦活生成物の内部表面積 S と炭材の層内滞留時間 θ の関係を図7に示す。

図7 $S-\theta$

A実験の場合には、 S の増大する速度は A_1 , A_2 , A_3 の間で大差ないが、水蒸気の濃度が高い程 S の最大値は大きく、

$$(A_1) \quad 950 \text{ m}^2/\text{gr}$$

$$(A_2) \quad 870 \text{ m}^2/\text{gr}$$

$$(A_3) \quad 790 \text{ m}^2/\text{gr} \quad \text{であった。}$$

B実験の場合の S は、 $B_1 > B_2$ で、 θ と共に単調な増加の傾向を示し θ がおおよそ120 min以後は B_1 は A_1 に近似した結果を示した。

4・4 灰分含有量

上に示した図6、図7では、A実験の場合にビー

クが見られるが、これは図8に示すように炭材の賦活が進行すると炭材そのものが消耗し灰化の傾向が強まるからであり、 A_3 の灰化する様態は A_1 、 A_2 に比して著しく顕著である。

4・5 嵩比重

図9は、賦活生成物の嵩比重 ρ_b と炭材の層内滞留時

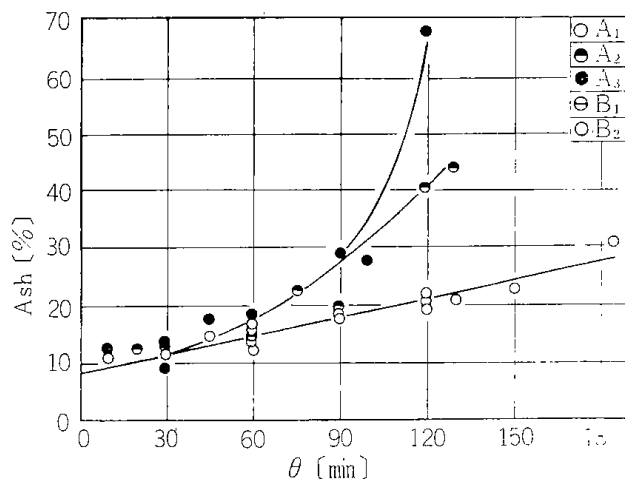


図8 Ash— θ

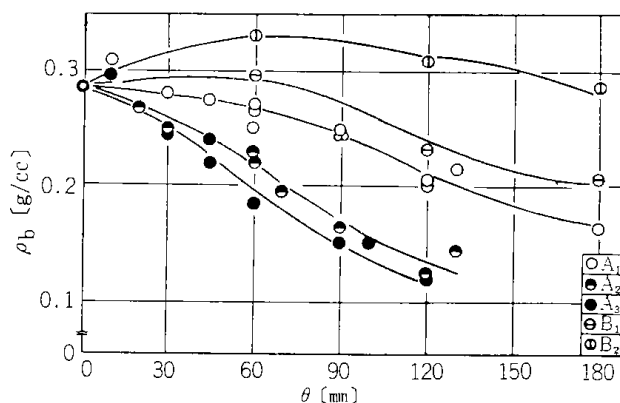


図9 ρ_b — θ

間の関係を示す。

A実験の場合、 θ が同じであれば、流動化ガス中の酸素の濃度が高い程生成する活性炭の嵩比重が小さくなっている。

B実験では、賦活用炭材の嵩比重が 0.286 gr/cm^3 であるのに対し、 θ によっては賦活用炭材のそれよりも大きくなっている。これは賦活操作を開始するとき、流動層を形成すべく炭材をスクリュウフィーダで供給するため機械的に炭材粒子が破碎され小さくなること、また流動化ガス中の水蒸気および酸素の濃度が低いために賦活の進行が緩慢であることに起因していると思われる。

従って、同様の過程を経ているA実験でも同じ現象がみられるはずであるが、A実験では、流動化ガス中の

とりわけ酸素による炭素質の消耗が $A_3 > A_2 > A_1$ と顕著であるためにB実験とは異なった曲線を示している。

5 ま と め

上に述べたことを要約すれば、

- (1) 連続自然式流動乾留炉を使い弱粘結炭である砂川炭から賦活用炭材を容易に製造できるようになり、褐炭あるいは非粘結または微粘結瀝青炭の流動炭化に留まっていた炭化技術を更に発展させることができたこと。
- (2) 生成する活性炭のメチレンブルー吸着量、内部表面積の最大値は、流動化ガス中の水蒸気の濃度に依存するが、収率の低下およびメチレンブルー吸着量の増大する速度には、流動化ガスの酸素濃度の影響が著しいこと。
- (3) B実験のようにL.P.G燃焼廃ガスによって炭材を賦活しても流動化ガス中の水蒸気の濃度が適当であれば、 A_1 の実験と同程度の活性炭の製造が可能であること。
- (4) 炭材に各種の条件で賦活処理を施したところ、基礎試験の結果に近い能力を有する活性炭の取得ができたこと。
- (5) 従って、装置規模が大きくなった場合にも、原料の炭化条件と炭材の賦活条件が適当であれば、活性炭として望ましい製品の製造が可能であり、装置のスケールアップに関する基礎的知見が得られたことと云える。

文 献

石橋、野田、三井、佐々木（三井鉱山）日化会24年会予稿集（1971）

使用記号

W水分(%), VM揮発分(%), FC固定炭素(%), Ash灰分(%), S内部表面積(m^2/g), ρ_b 嵩比重(g/cm^3), MBメチレンブルー吸着量(mg/g), L_c 層高(cm) Y炭化収率(%), Y_1 賦活収率(%), Y_2 対原炭収率, θ 滞留時間(min), t_{ea} 活化温度($^{\circ}\text{C}$), t_{bc} 炭化温度($^{\circ}\text{C}$), I_2 沃素吸着量(mg/g)

記 事

1. 工藤、細田、三井、佐々木（三井鉱山）
「石炭を原料とする活性炭の製造試験」
日本化学会24年会（S46. 4）
2. 三井煉炭(株)受託研究 S45. 7. 1～S45. 9. 30
三井鉱山(株)技術指導 S45. 10. 12～S45. 11. 30
3. 受託研究報告書
「三井砂川炭による活性炭の製造」（S46.1）

300mmφ連続流動炉による活性炭の製造

工 藤 一 至 ・ 細 田 英 雄 ・ 三 井 茂 夫

1 緒 言

水質の汚濁など公害の防除に関連して、外熱式連続流動賦活炉を用い、石炭を原料とした粉末活性炭の製造を目的とする中間試験を行なった。

粒径2mm以下の幌内炭、太平洋炭の攪拌式連続流動炭化炉による炭化物を水蒸気賦活した。

賦活生成物について内部表面積、メチレンブルー吸着能、カラメル脱色率など各種の物性試験を行なった結果を基礎試験¹⁾の結果と比較して述べる。

本研究をかかる基礎試験と対比する場合、装置規模(300mmφ $\longleftrightarrow$ 40mmφ)、運動方法(連続法 $\longleftrightarrow$ 回分法)、蒸気流量、炭材粒子の炉内滞留時間分布などが異なることを考慮の上で対比することが肝要である。

2 実験装置および方法

300mmφ連続式流動賦活炉(写真1)のフロー・シートを図1に示す。炭材を連続的に賦活する外熱式流動炉は、塔径300mmφ、高さ2,500mmである。賦活過程における流動化ガスには、7 kg/cm² (約130℃) 過熱水蒸気を使い、流動炉内の蒸気速度が6.5 cm/secとなるように流量を調節し、この水蒸気を開孔率0.5%、孔径2mmφの流動化ガス分散板を介して炉に送入した。賦活温度は、外熱量を一定にして、すなわち外熱炉のL・P・Gの焚き量を一定にして、炉頂のスクリュウフィーダにより、バンカー内の炭材を炉に送る給炭速度で制御する方法に依った。この方法に依れば、本装置の場合には、 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ の温度制御が可能であった。

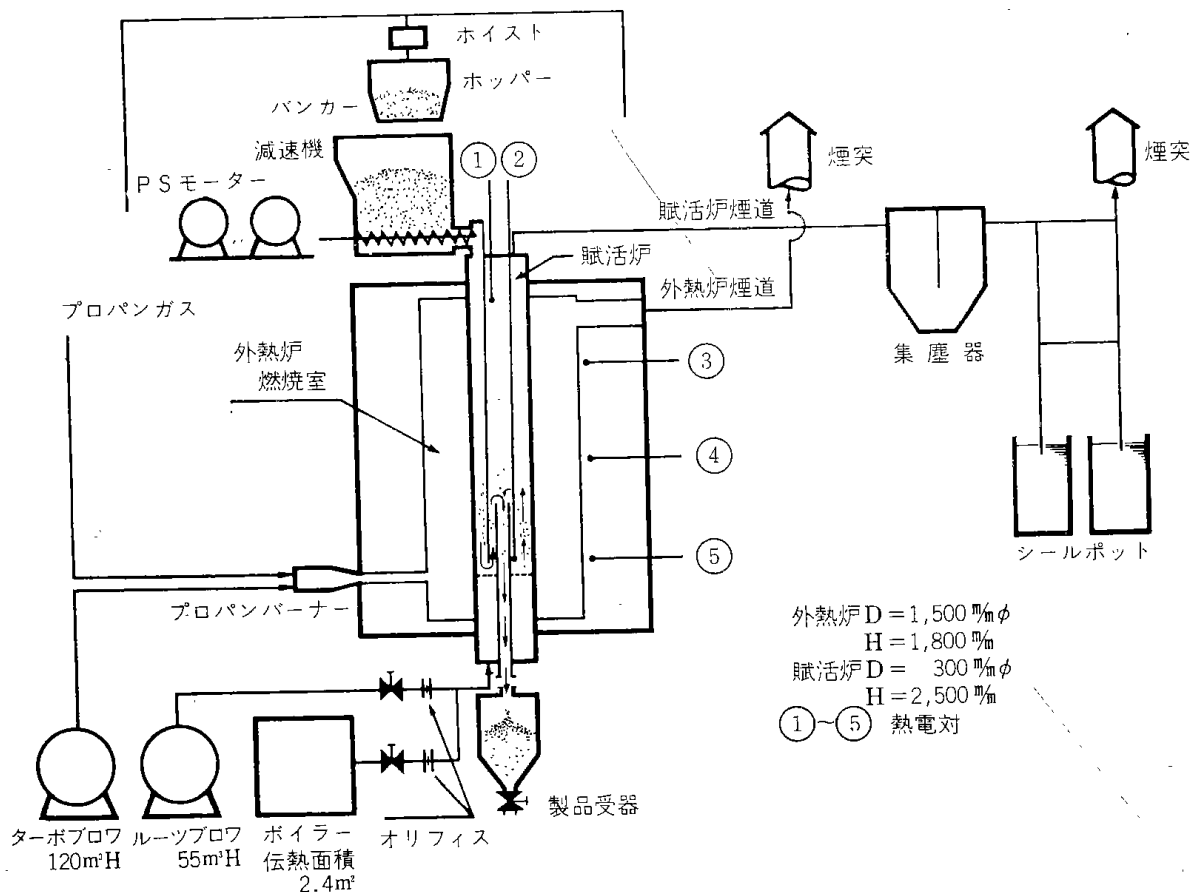


図1 300mmφ賦活装置フローシート

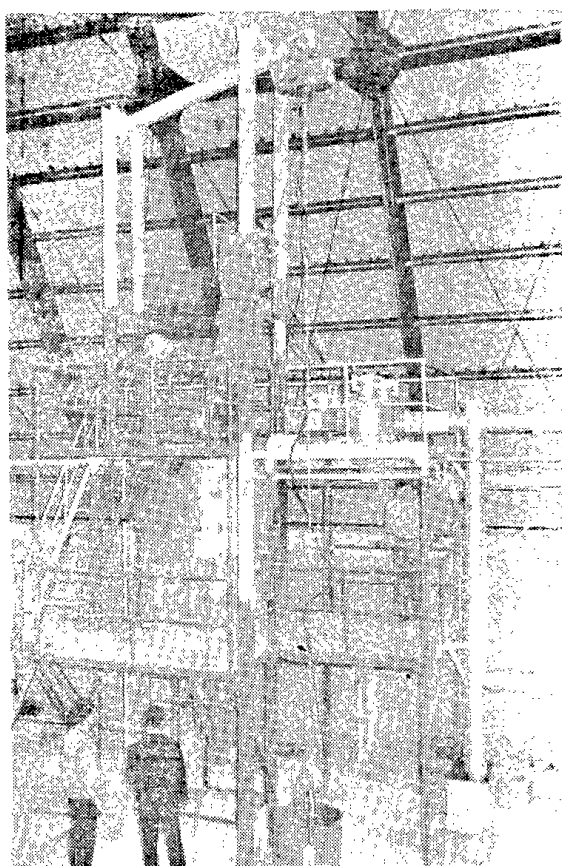


写真 1. 300mmφ連続流動賦活装置

原料の石炭には、粒径が2mmφ以下で平均粒径が1mmφの幌内炭と太平洋炭を使用した。原料石炭の最小流動化速度はおよそ53cm/secであった。

賦活原料には、自然式の攪拌式連続流動炉を用い、幌内炭の場合には460℃、太平洋炭の場合には500、600および800℃で炭化した粉状の炭化物を使用した。これらの炭化物の最小流動化速度は、およそ26cm/secであった。

原料石炭および賦活用炭材の性状は、表1に一括して示した。なお各炭材は、簡単のために以後は表に示した略号H₄、T₅、T₆およびT₈で記す。

表 1 原料炭の工業分析値

	W %	VM %	FC %	Ash %
幌内炭	2.6	46.7	45.2	5.5
太平洋炭	5.3	45.6	41.2	7.9

賦活用炭材の性状

		t _{bc} °C	W %	VM %	FC %	Ash %	Y %	S m ² /g
幌内	H ₄	460	2.8	25.7	63.8	7.7	63	23
	T ₅	500	6.4	27.4	48.3	17.9	60	45
太平洋	T ₆	600	5.6	15.0	55.3	24.1	47	51
	T ₈	800	6.3	6.2	61.9	25.6	35	170

賦活温度は、幌内炭の場合、900、910および920℃、太平洋炭の場合850および900℃とした。

炭材の炉内滞留時間θは、炭材の層内重量Wと炭材の供給速度Fとの比、すなわち

$$\theta = W / F$$

で定義した。基礎試験¹⁾の場合は、炭材の排出速度EでWを割った値、すなわち

$$\theta = W / E$$

であり、本研究と定着を異にする。

その他、賦活生成物の性状に関する各種の試験方法などは、すべて基礎試験¹⁾の場合と同じである。

3 結果と考察

実験は、幌内炭、続いて太平洋炭の場合について行ったが、賦活温度が10～50℃程度相違しても、本研究の場合の賦活生成物の性状には大きな影響を与えないかに思われた。

炭材の炉内滞留時間θと賦活用炭材からの収率Y₁の関係は、図2のようであった。Y₁は図のようにθとともに緩慢に低下しているが、このうちH₄の場合が最も顕著な低下の傾向を示している。また原料石炭からの収率Y₂を考慮すると、H₄のY₂がいち早く減少することになりはなく、T₆およびT₈がH₄とほぼ同じY₂を示している。図2では、炭種が異なると炭材の性質に起因してY₁が異なってくることがうかがえる。

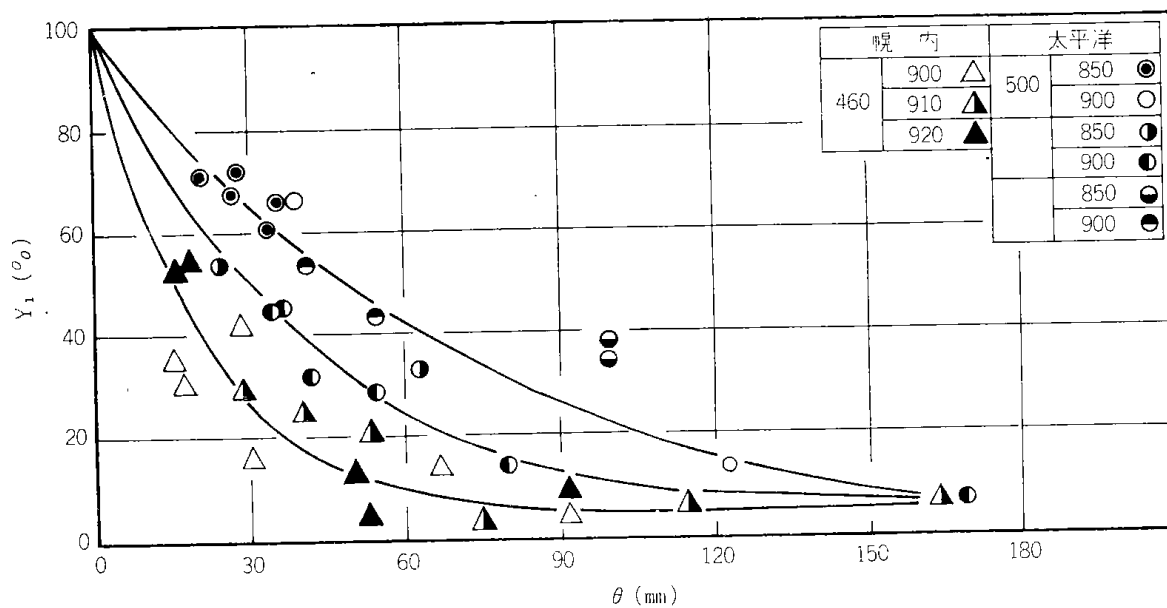
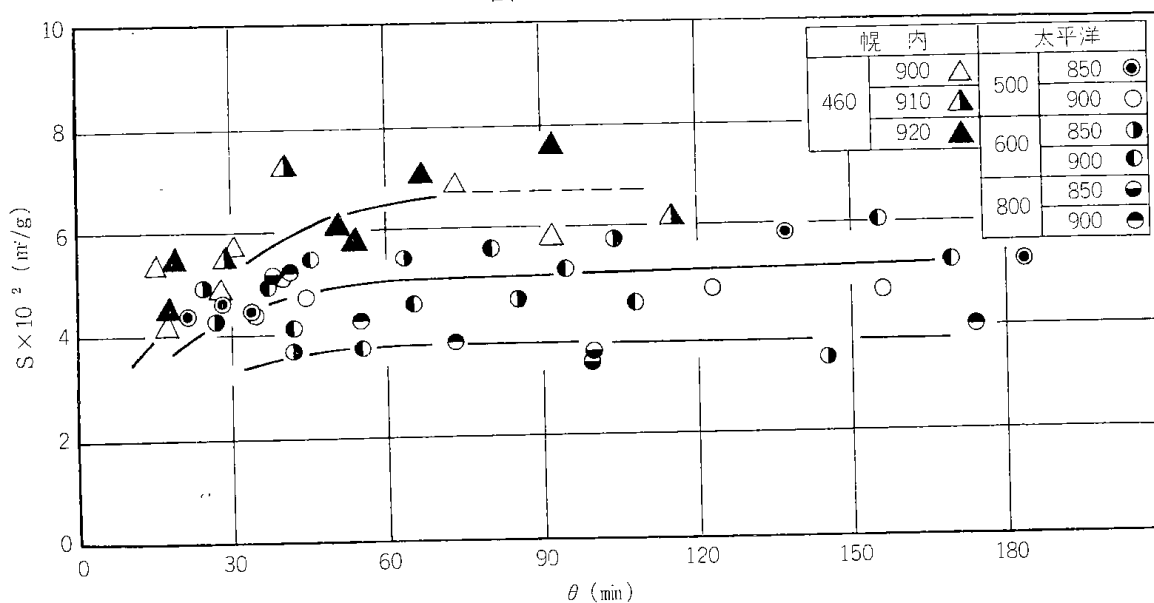
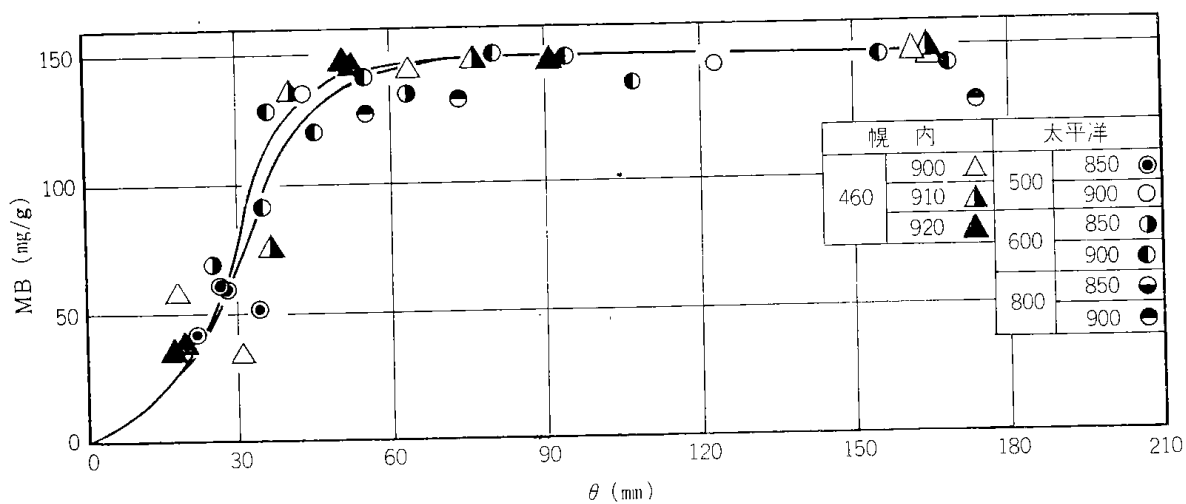
以下には、滞留時間θと各種物性試験の結果を対比して示す。

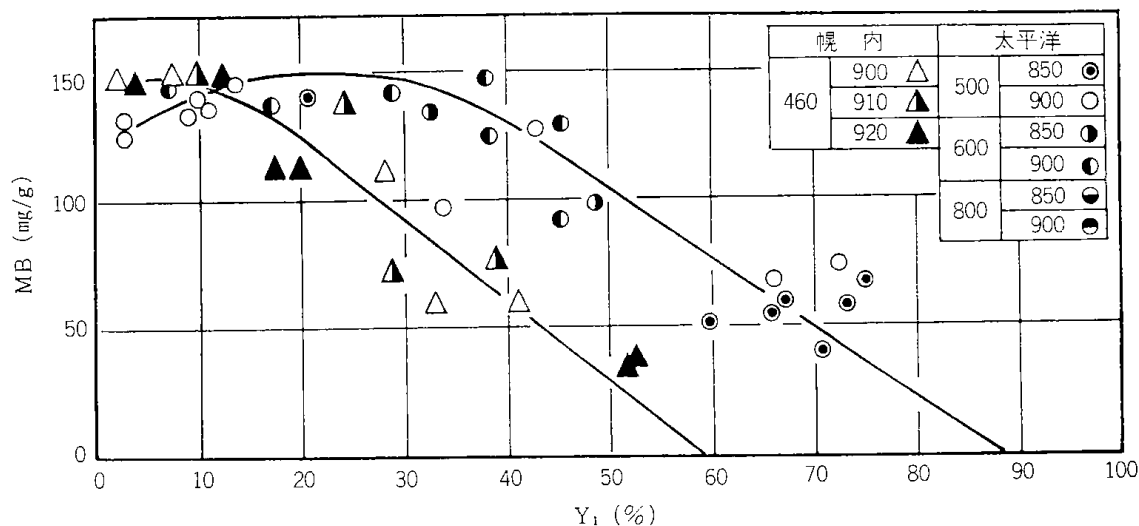
滞留時間θと内部表面積Sとの関係は図3のようになされた。T₈の場合の内部表面積は余り大きくなく、H₄の場合約600m²/g、T₅およびT₆の場合約500m²/g、T₈の場合約400m²/gであった。

図4には滞留時間θ×メチレンブルー吸着能MBの関係を示した。θとSの関係では、H₄が最も大きな値を示したが、θとMBの関係では、H₄の優位性は薄れている。

更に、賦活収率Y₁とメチレンブルー吸着能MBとの関係をみると、図5のようであって、この図からMBと対原炭収率Y₂およびθの関係を求めると、MBが100mq/gとなるようなY₂とθは、H₄の場合に

(44)

図2 $\theta-Y_1$ 図3 $\theta-S$ 図4 $\theta-MB$

図5 Y_1 —MB

は、 $Y_2 = 18\%$ 、 $\theta = 28$ min、 T_5 場合には、 $Y_2 = 31\%$ 、 $\theta = 45$ min、 T_6 の場合には、 $Y_2 = 22\%$ 、 $\theta = 32\%$ 、 T_8 の場合には、 $Y_2 = 18\%$ 、 $\theta = 46$ min であり、基礎試験¹⁾の場合よりも滞留時間が5～10 min程度延伸している。

滞留時間 θ とカラメル脱色率CVの関係を図6のように求めた。 T_8 の場合が他のグループよりも低い値を示している。

以上の結果を賦活収率 Y_1 と合せて考えると、 Y_1 の低下が速いこと、すなわち炭材の水蒸気との反応性が良好なことは、必ずしも賦活生成物の性状にとって有効ではないように思われる。

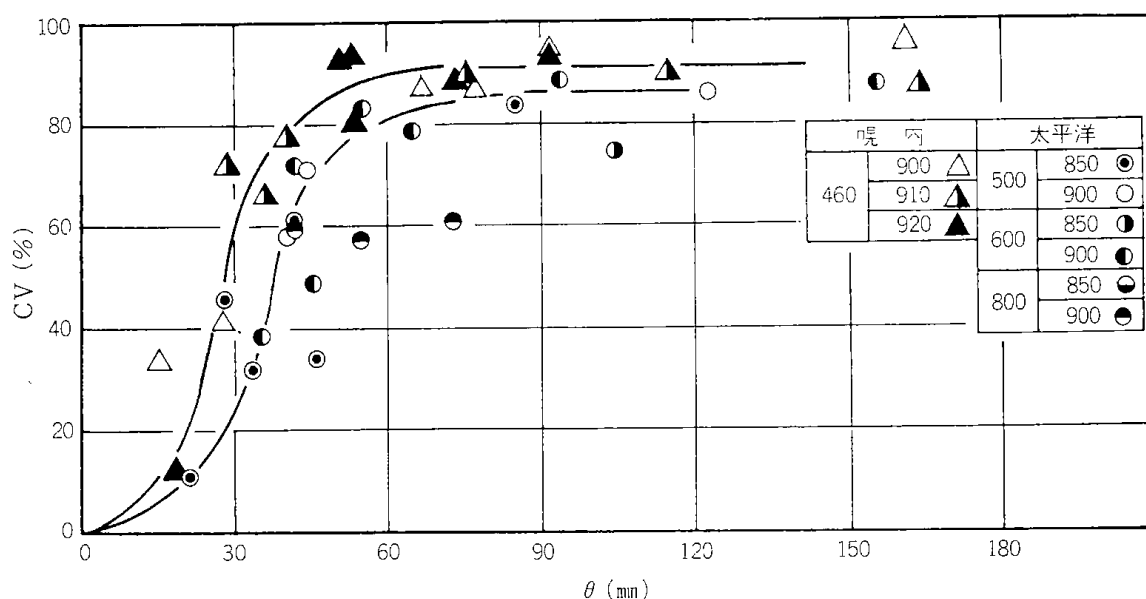
上では、内部表面積、メチレンブルー吸着能、カラメル脱色率が滞留時間に対して増加の傾向を示し、や

が一定値に達することを確認した。

連続試験の結果は、回分試験の結果と傾向を異にしているが、各性状の最大値を相互に比較すると表2を得た。基礎試験¹⁾の結果よりも小さな数値を示している。

表2 基礎試験との比較

	S m^2/g		MB mg/g		CV %	
	300 ϕ	基礎試験	300 ϕ	基礎試験	300 ϕ	基礎試験
H_4	650	850	148	250	90	91
T_6	530	570	148	198	85	86
T_8	380	580	132	162	60	90

図6 θ —CV

4 要 約

本研究は要約すると、

(1) 内部表面積、メチレンブルー吸着能、カラメル脱色率は滞留時間とともに増加し、漸次飽和の状態に達する。

(2) 賦活生成物の性状は、基礎試験¹⁾(回分試験)の結果に比べ最大値は多少小さな数値を示している。

(3) 各物性値がほぼ飽和に近い一定値に達するまでの滞留時間は、炭材によって30~70minの幅があり、それは原料石炭の性質によることも考えられる。

(4) 賦活用炭材の水蒸気との反応性が良好なことは、必ずしも賦活生成物の性状に有効ではなかった。となるが、装置形式、装置規模、装置の運転方法など実装置を考えるには種々の問題を含んでいるので、なお継続して検討する予定である。

文献

1) 石橋ら, 日化会23年会(1970)

記事

工藤, 細田, 三井

「石炭を原料とする粉末活性炭の製造試験」

日化会23年会(1970)

〔参考〕

賦活生成物の性状に賦活温度は影響するか

本研究の賦活温度の範囲では、有意な差は見られなかった。むしろ炭化温度による効果のほうが顕著であった。特に太平洋炭の場合には明らかであった。

300%φの本装置の場合、炭種によらずメチレンブルー吸着能は150mg/gが限界と云えるか

現在の装置形式ではそう云えるかも知れない。過賦活を心配する向きがあるが、本研究の運転条件では、外熱量が上限界にある。仮りに外熱量を高め得るとしても、その場合には、炭材の供給量が多くなり、収率が高まる一方では内部表面積、メチレンブルー吸着能、カラメル脱色率などは低下するであろう。

賦活用炭材の性状は、基礎試験の場合と中間試験の場合で異なるが何故か

基礎試験の場合は、装置の規模に合せて炭材に粉碎・篩分の操作を加え、粒度の調整を行なった。脱灰されたものと思う。

温度の制御巾と物性におよぼす賦活温度について

炭化温度の制御巾は±2℃、賦活温度のそれは±5℃であった。幌内炭の場合には、900、910および920℃

と10℃刻みで実験を好めたが、有意な結果が得られなかったので太平洋炭の場合には、850および900℃で実験をした。この温度巾でも有意な差は認め難かった。但し、基礎試験によれば、700、800および900℃と賦活温度が高温側に移るほど炭材と水蒸気の反応性がよくなることが知られている。

現場的に測定できる物理量で内部表面積等の推定は嵩密度を測定して、内部表面積、メチレンブルー吸着能、カラメル脱色率等を求めようとしたが、満足できる結果が得られなかった。

賦活用炭材の調整について

太平洋炭の場合には、300%φの連続自然式攪拌流動炉による乾留粉であり、幌内炭の場合には、800%φの連続自燃式攪拌流動炉による乾留粉である。基礎試験の場合は、このようにして得た乾留粉を、装置規模に合せて0.5~1.0%に粉碎し篩分した。中間試験ではこのような操作はしなかった。

メチレンブルー吸着能(mg/g表示)をJISで表わすと

市販活性炭で試みた。その一例を示すと、北開試法(メチレンブルー原液濃度300mg/g)

$$MB = 223 \text{ mg/g}$$

JIS法(メチレンブルー原液濃度1,200mg/g)

$$MB = 170 \text{ cc/g} = 204 \text{ mg/g}$$

以上の結果から、北開試法によりメチレンブルー吸着能を測定してもJIS法と大差のない結果が得られることがわかった。

賦活用炭材と水蒸気の比率はどの程度か

キルンを使った回分法による賦活と流動炉を使った連続法による賦活とはその意味が異なるが、後者の場合の計算を示す。

$$\text{賦活炉断面積 } A_t = 706 \text{ cm}^2$$

$$\text{ガス流速 } U = 390 \text{ cm/min}$$

$$\text{ガス流量 } V = 27.53 \times 10^4 \text{ cm}^3/\text{min}$$

使用した蒸気は7kg/cm²の過熱水蒸気(約130℃)である。

$$\text{蒸気密度 } \rho_{130} = 4.35 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3 \text{ at } 130^\circ\text{C}$$

従って、蒸気の重量速度は

$$W = V \cdot \rho_{130} \div 1.20 \text{ kg/min}$$

炭材の層内重量を $F_0 = 12 \text{ kg}$ とすれば、 $F^* = 25.7 \text{ kg/hr}$ から

$$F_\theta = (25.7)(21/60) = 8.9 \text{ kg}$$

但し $\theta = 21 \text{ min}$ の場合

$$\therefore F = F_0 + F_\theta = 20.9 \text{ kg}$$

$$\text{蒸気量 } W_\theta = W \cdot \theta = 25.2 \text{ kg}$$

$$\therefore W_\theta/F \div 1.20$$

以下同様にしてその結果をまとめると表3を得る。

生成した活性炭の外観はどうか

賦活の程度にもよるが、見た目には確かに黒い。また非常に軽く、飛散するものすらある。試料石炭から賦活生成物までその嵩密度をまとめると表4を得た。これらの活性炭は脆弱なことが最大の欠点である。特に幌内炭を原料とした場合がそうで、流動炉を多段にして炭化・賦活の各工程の脱ガスの速度を緩慢に行なうことを検討している。

活性炭製造工程において粒径分布は推移するか

図7を参照されたい。

同一条件下に生成した活性炭は粒径で性状が異なるか表5を参照されたい。

表3 水 蒸 気 比

θ min	F_0 kg	F_θ kg	F kg	W_θ kg	W_θ/F
21	12	8.9	20.9	25.2	1.20
46	12	7.4	19.4	55.1	2.84
73	12	7.2	19.2	87.6	4.56
137	12	7.6	19.6	164.4	8.38
185	12	6.8	18.8	222.0	11.80

表4 活性炭製造過程における嵩密度

	原料石炭	賦活用炭材	賦活生成物
幌内炭の場合	0.68g/cm ³	$t_{bc}=460^\circ\text{C}$ 0.26 g/cm ³	$t_{ba}=900, 910$ & 920°C 0.08~0.24 g/cm ³
太平洋炭の場合	0.73g/cm ³	$t_{bc}=500, 600$ & 800°C 0.28~0.47 g/cm ³	$t_{ba}=850, 900^\circ\text{C}$ 0.10~0.37 g/cm ³

表5 活性炭粒径別性状(試料C)

粒 径 μ	メチレンブルー 吸 着 能 mg/g	カラメル 脱 色 率 %	内部表面積 m ² /g
<1410	120	83.5	537
<1190	131	87.0	504
< 840	134	86.9	464
< 710	129	86.3	497
< 500	125	85.1	462
< 350	115	81.6	361
< 210	96	70.5	221

活性炭C 賦活収率 52.9%

原炭収率 18.5%

滞留時間 42分

嵩 密 度 0.15g/cm³

$S=520\text{m}^2/\text{g}$, $MB=136\text{mg}/\text{g}$, $CV=73\%$

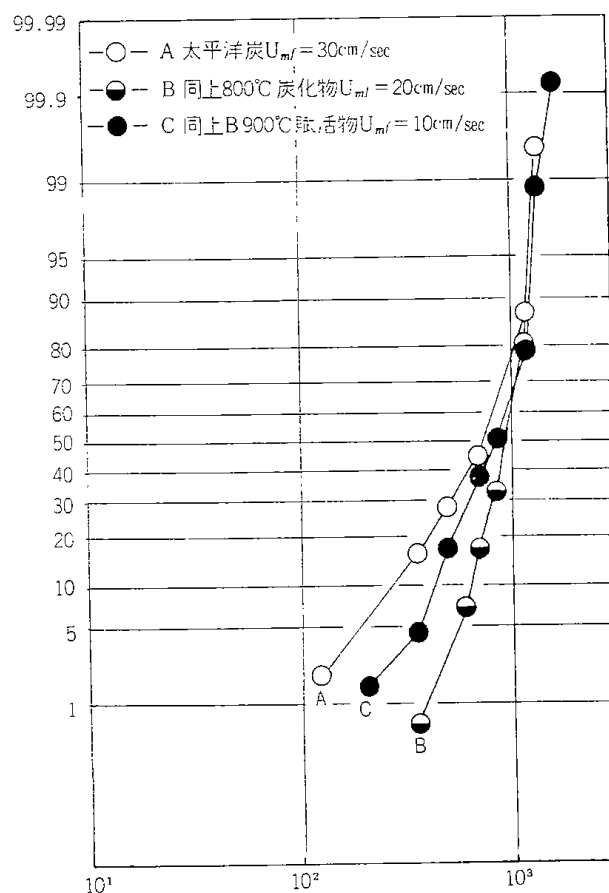


図7 活性炭製造工程における粒径分布

多段攪拌流動層による活性炭の製造試験

新川 一彦・本間 専治・河端 淳一

田崎米四郎・三井 茂夫

1 ま え が き

最近の公害対策として、廃水処理などに安価な活性炭が要求されている。我々は、石炭を原料として、流動層技術を応用した活性炭製造法の中間試験を進めている。前回の報告¹⁾では、2段攪拌流動層による炭化工程、即ち低温乾留について行なったが、今回はその工程に連続して、空気・水蒸気の混合による賦活工程を試みたので報告する。

2 原 料

原料は、太平洋特細粉をロータリーキルンで、水分5

表1 原料の工業分析値

水	分	5.3%		
揮	発	分	45.6%	
固	定	炭	素	41.2%
灰	分	7.9%		

表2 原料炭の粒径分布

mesh	+10	-10+12	-12+14	-14+24	-24+32	-32
重量%	2.3	13.2	29.1	40.7	9.0	5.7

表3 活性炭の粒径分布

mesh	+10	-10+12	-12+14	-14+24	-24+32	-32
重量%	1.7	4.1	22.4	26.8	19.6	25.4

%程度に乾燥し、2%以下のものを使用した。表1に工業分析値、表2に粒径分布を示した。また、表3に活性炭の粒径分布の一例を示した。

3 実 験 装 置

実験装置は、図1に示すもので、1・2段は炭化工程で前報と同じ装置である。

3段目の賦活炉は径500mmφ、層高500mm、800mmである。攪拌機回転数は10r.p.mである。

材質は、SUS42を使用した。分散板は、孔径2mm、開口比1%である。原炭処理量は T_b 500°C、 U_{01} 20cm/secで、100kg/hr、 U_{01} 15cm/secで80kg/hrである。

原料は、スクリーフィーダーにて1段目に入り、乾留されて2段目に入る。2段目で、さらに乾留されて3段目に入る。3段目では、賦活されて活性炭となり製品ホッパーに入る。

4 運 転 方 法

加熱した空気(約250°C)を1段目に入れ、炉内がほぼ200°Cになってから、約15kgの原料を装入し、反応が始まった所で、常温空気に切換え所定の層内温度にする。この場合の温度制御は、スクリーフィーダーの回転数を変える変速モーターと、温度調節器の組

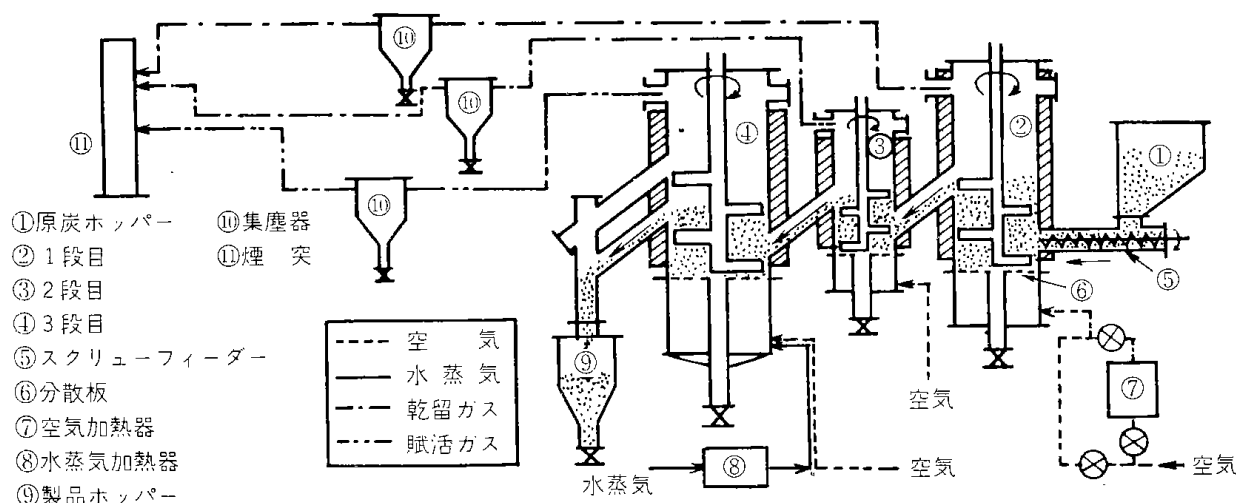


図1 実験装置

合せによる、自動給炭量制御方式を用いた。

2段目の温度制御は、空気量制御方式をとった。3段目は、加熱した水蒸気（約350℃）と空気を混合させ吹込んだ。本実験の場合は、主に U_a 6 cm/sec・ U_w 6 cm/sec, U_a 8 cm/sec・ U_w 8 cm/secにて行なった。

5 操業条件

T_{b1} : 450 ~ 550℃ とした。 T_{b2} : 図2 から乾留粉

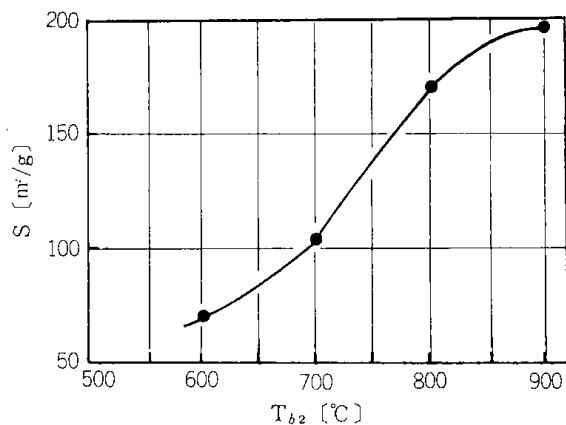


図2 $T_{b2}-S$

の表面積が大きくなる温度、即ち800~900℃を選んだ。 T_{b3} : 基礎試験の結果から、800~900℃とした。

6 実験結果

図3に3段目層内温度と供給量との関係を示した。

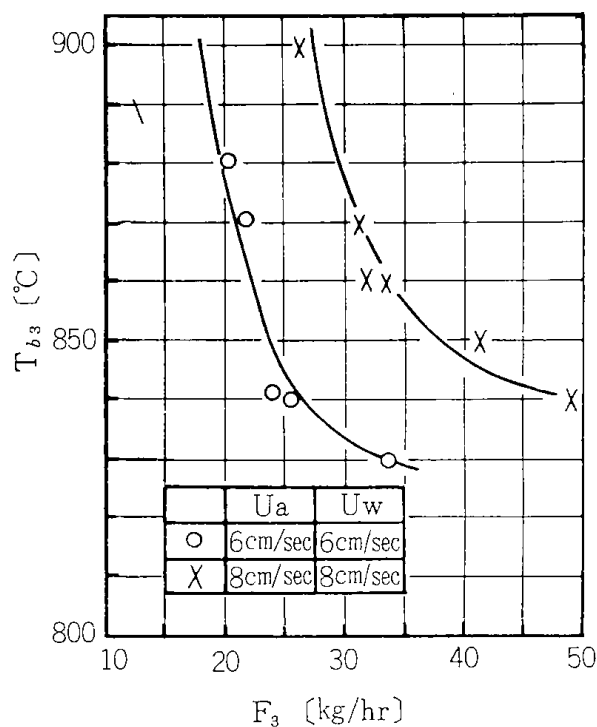


図3 $T_{b3}-F_3$

熱収支の式は、 $FC_{pc}(T_{b3}-T_{b2})=Q_b-Q_g-Q_w-Q_i$ で表わされるが、 T_{b2} を変化させても、3段目への供給管内の乾留粉温度が、2段目層内温度より170℃程下がっており T_{b3} は殆んど変化がなかった。 T_{b3} を決めるものは、3段目への供給量と、空気と水蒸気との混合比が主である。

図4に、滞留時間と収率の関係を示したが、滞留時間が40分程度になると、空気量の多い方は、収率が数%となり、灰化傾向が目立ってくる。収率の差は燃焼によるものである。

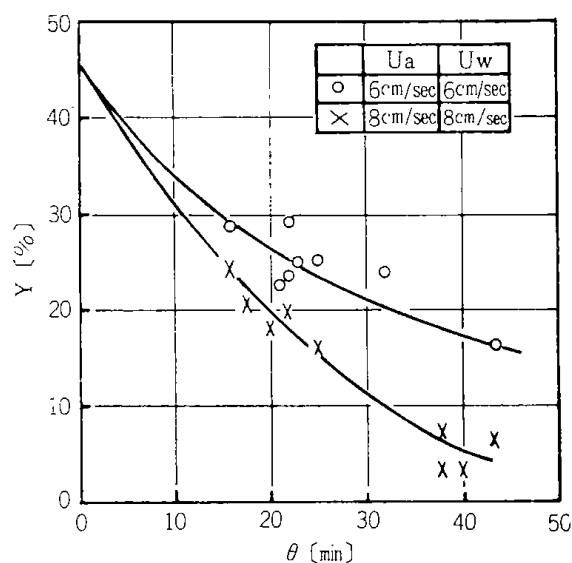


図4 $\theta-Y$

次に図5に滞留時間とメチレンブルー値の関係を示した。空気を吹込んだ場合は、30分程度で反応が終

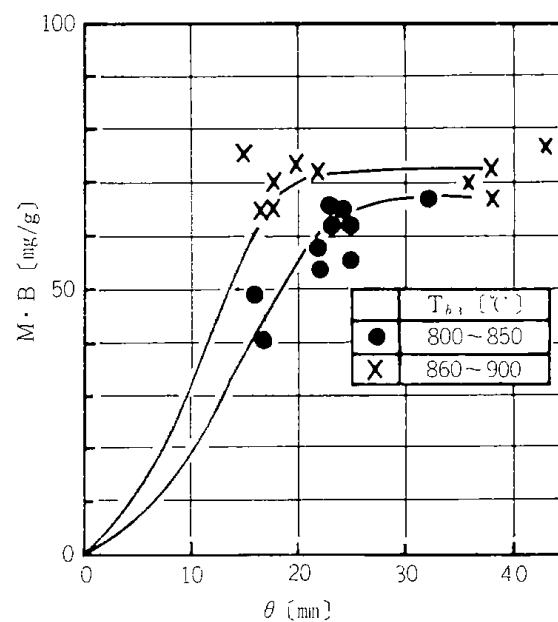


図5 $\theta-MB$

ってしまい、それ以上になると灰化傾向が目立ち、メチレンブルー値は下がってくる。

図6に収率とメチレンブルー値の関係を示した。温度の高い方が、メチレンブルー値は大きくなっている

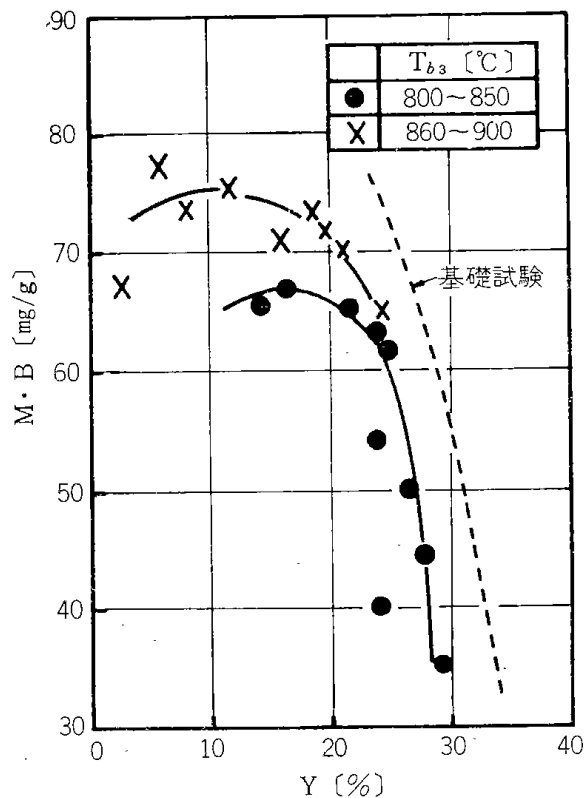


図6

が、収率10%程度になると、灰化が目立ち、メチレンブルー値は下がってくる。これらの表面積は、400~500 m^2/g 、嵩密度は0.2 g/cc程度となっている。

装置上のトラブルは特にないが、分散板部分のフランジの曲りによる漏風のため、層内にクリンカーが生じ、攪拌羽根の曲りを生じたが、これらは設計上、注意すべき事である。また、3段目への供給管内の温度降下についても、熱経済性から言って、保温を強化すべきであろう。

7 む す び

太平洋炭を原料として、乾留と賦活を連続して行なうような、併列多段流動層による製造試験を試みた。流動化ガスは、水蒸気と空気を混合したものである。この方法は、おそらく、最も簡便な活性炭製造法であろう。図6において小型回分試験(外熱、水蒸気100%)と比較すると、賦活過程の初期において、ほぼ平行に進んでいるが、20%以下となると、灰化による頭打ちの傾向を示す。従って、その点を選んで、粗活性炭、あるいは、高度な賦活用炭材製造法として考えるべきである。また、この方法による活性炭は、水蒸気のみによるものより硬い。

なお、今後は廃ガス吹込みによる試験を行なう予定である。

使用記号

F_3 : 3段目供給量 [kg/hr]

T_{b1} : 1段目層内温度 [°C]

T_{b2} : 2段目層内温度 [°C]

T_{b3} : 3段目層内温度 [°C]

θ : 滞留時間 [min]

M·B : メチレンブルー吸着量 [mg/g]

U_a : 3段目空気流速 [cm/sec]

U_w : 3段目水蒸気流速 [cm/sec]

Y : 原炭からの収率 [%]

S : 表面積 [m^2/g]

Q_b : 燃焼による熱量

Q_g : 流動化ガスの温度上昇に要する熱量

Q_w : 水性ガス反応による熱量

Q_i : 放熱による熱量

参考文献

- 1) 新川, 本間, 三井: 化学工学協会第35年会要旨集

630 ㎖の流動炉による活性炭の製造

工藤一至・細田英雄・本間専治・三井茂夫

奈良恭二*・佐々木喜八郎*・辰元克充*・小松賢至*(*三井鉱山KK)

1 緒言

石炭を原料とする活性炭の製造技術も工業化されてこそ意義がある。

活性炭を工場生産する場合、一般の工場生産品と同様に原料産地における生産か、あるいは消費地における生産かを考える必要がある。

石炭を原料とする活性炭の製造では、対原炭収率が低いために原料を製品の消費地まで輸送して生産したのでは輸送費の点で不利であろう。

また、一般に活性炭の製造は高熱工業であり、消費される熱量は相当大きい。活性炭の生産コストに見合うに充分な低廉な熱源を何に求めるかは無視し得ない問題である。仮りに、この熱源として重油やL・P・Gなどを用いるとすれば、我が国の場合は港湾施設に近いところを選ばれるのは地理的要因に基づくものである。

しかしながら、原料産地に熱源を同時に求められることが最も望ましいことは言うまでもなく、幸いにして、炭鉱には地下に湧出する坑内ガスがあり、自家発電用の燃料にとどまらず、坑内ガスの主成分であるメタンガスから化学薬品まで製造されているという。

従って、「坑内ガスを熱源に石炭からの活性炭の製造」なる考え方に立てば、上に述べた問題は解消される。

以下には、既往の基礎研究を通じて蓄積してきた技術と経験を生かして、安価で良質な活性炭の製造を目的に昭和46年2月より同年7月まで三井鉱山株式会社砂川鉱業所において実施した。工業技術院北海道工業開発試験所と三井鉱山株式会社砂川鉱業所が共同で行なった中間試験の結果である。

2 原料

中間試験で使った砂川炭はジグ選炭による原料炭「砂川特粉」である。

原料石炭は内熱式のロータリーキルンで乾燥した。

原炭の大部分は粉碎を要しなかったが、一部はハンマクラッシャー型の粉碎機で破碎し粒度の調整を行

なった。

粒度調整後の原料石炭は図1のような粒径分布を持ち、粒径は2 ㎖篩下であり、かつ平均粒径は0.5 ㎖であることを図は示している。

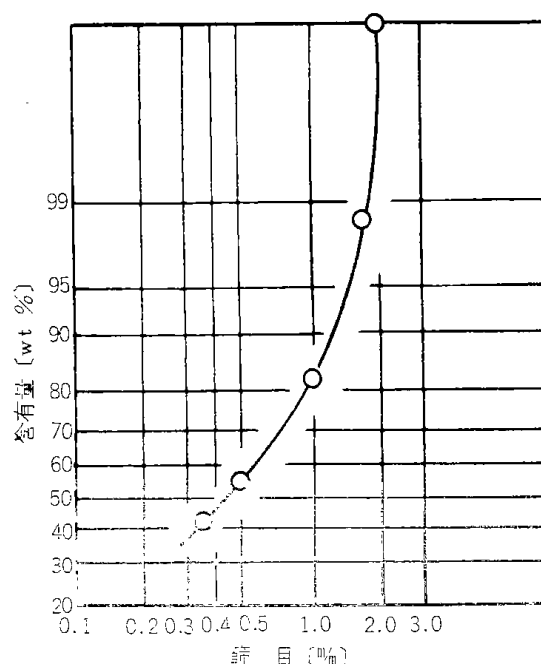


図1 砂川炭の粒径分布

原料石炭の工業分析値と嵩比重は表1にまとめ、最小流動化速度は、図2のように実測して $U_{mf} = 13.5$ cm/secを得た。

なお中間試験における各種の分析試験等の方法はことごとく既述の方法で行なった。

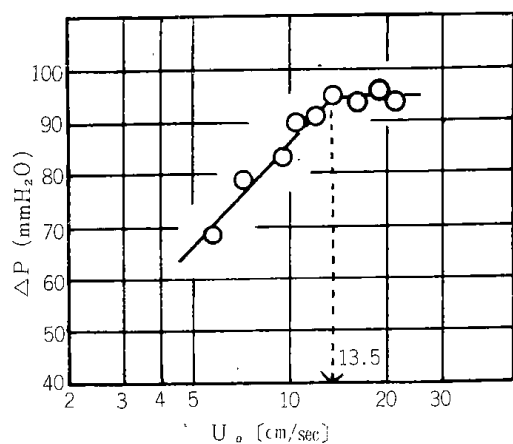
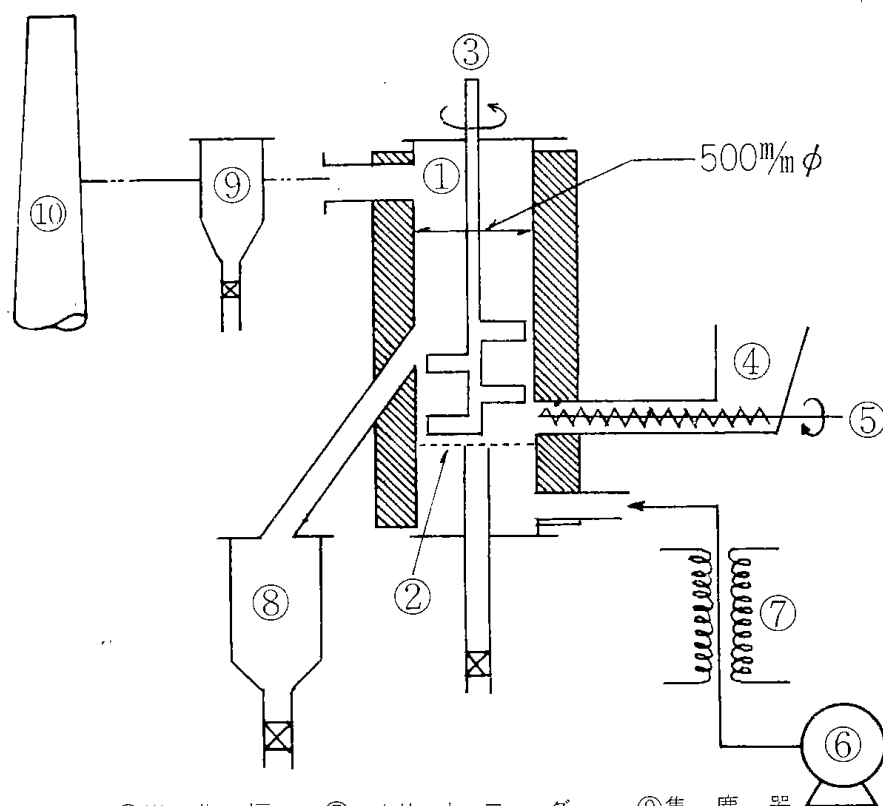
表1 砂川炭の工業分析値

W%	VM%	FC%	Ash%	ρ_b g/cc
2.81	42.11	49.10	5.98	0.663

3 炭化工程

石炭を熱的に処理して賦活用炭材とする炭化工程には、写真1にその外観を、また図3にフロー・シートを示した連続自然式流動炭化炉を用いた。

炭化温度は、段階的炭化の方法によらず、単段の流

図2 U_{mf} の測定

- ①炭化炉 ⑤スクリュウ・フィーダー ⑨集塵器
 ②ガス分散板 ⑥ブローア ⑩煙突
 ③攪拌機 ⑦空気予熱器
 ④原料ホッパー ⑧製品受器

図3 500 mmφ連続自燃式流動炭化装置

原料石炭の粒径分布は炭化工程を経て図4のように粒径2.38mm篩下、平均粒径0.85mmに変わった。またこの炭材の最小流動化速度は実測したところ図5のように、 $U_{mf}=30\text{cm/sec}$ であった。

4 賦活工程

4.1 賦活装置の概要

写真2に見る賦活装置のフロー・シートを図6に掲げる。

動炉によって定常運転の可能な最高温度を選び、経験的に450℃とし、流動化空氣の炉内空塔速度は流動炭化炉の処理能力を観測するために、 $U_{20}=15\sim 23\text{cm/sec}$ とした。かくして、賦活用炭材は70%の収率で生成した。

この賦活用炭材の工業分析値および嵩比重は表2のように測定された。

表2 賦活用炭材の性状

W%	VM%	FC%	Ash%	ρ_b g/cc	S m ³ /g
2.19	28.93	61.34	7.54	0.325	4

燃焼炉、賦活炉の詳細は後述するが、運転要領を概説すると次のごとくである。

すなわち、ガスホルダー⑧に貯留された坑内ガスと空氣をそれぞれ所定の流量に調節して燃焼炉⑤に送り、点火して熱風を発生させる。ボイラー⑥で発生した蒸気は流量計を経て燃焼炉の底部より燃焼炉に入り、上に述べた熱風と混合され流動化ガスとなる。かかる流動化ガスは、煙道を通り、逆円錐形のガス分散板②を介して原料ホッパー④から賦活炉①に投入した炭材を流

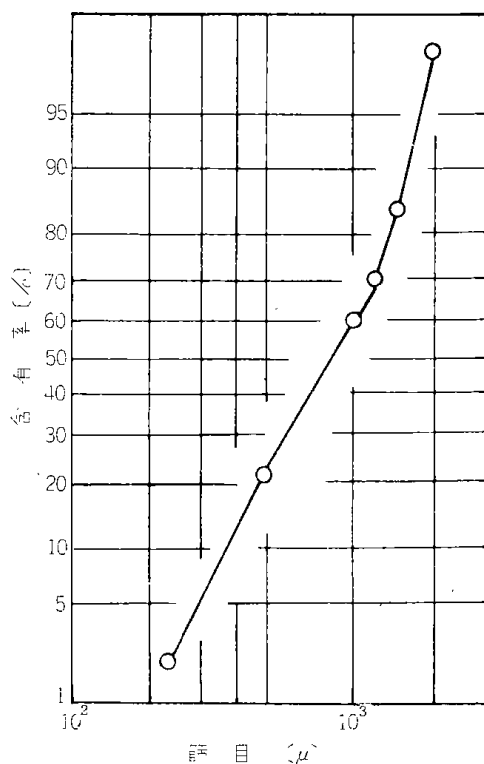
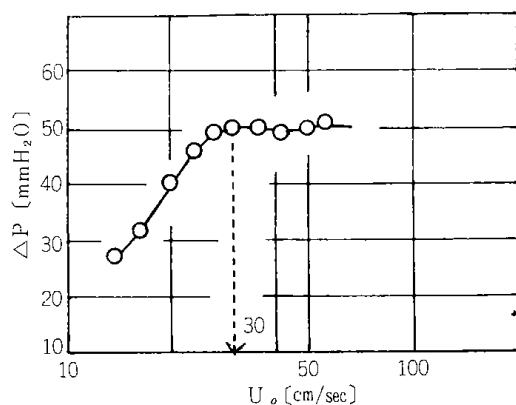


図4 賦活用炭材の粒径分布

図5 U_{mf} の測定

動化する。更に、軸受け部分が水冷式の攪拌機 ③で攪拌しつつ所定の賦活温度で所定の時間加熱され、この間に賦活が進行する。炭材は所定の滞留時間が経過するとバルブを開き製品受器 ⑩に移され、冷却後秤量し分析される。一方、賦活炉を出た廃ガスは、途中の集塵器 ⑪で炭材微粒子を除かれ、煙突 ⑫へ導びかれる。

4.2 燃 焼 炉

試作した燃烧炉の外観を写真3に、またその詳細を図7に示した。

燃烧炉は、耐火断熱材としてキャストブルを使い、300 ㎜の厚さで内張りを施した。

従って、燃烧炉の内容積は

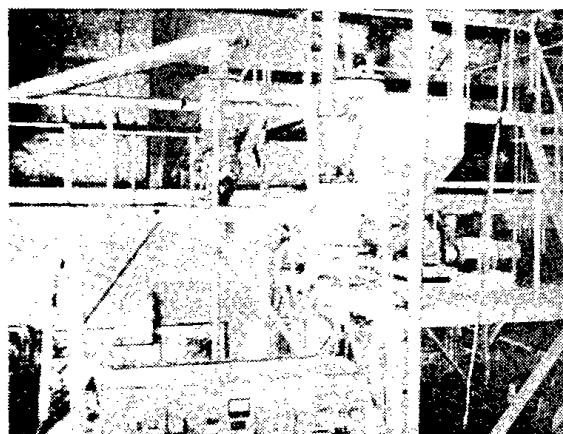


写真1

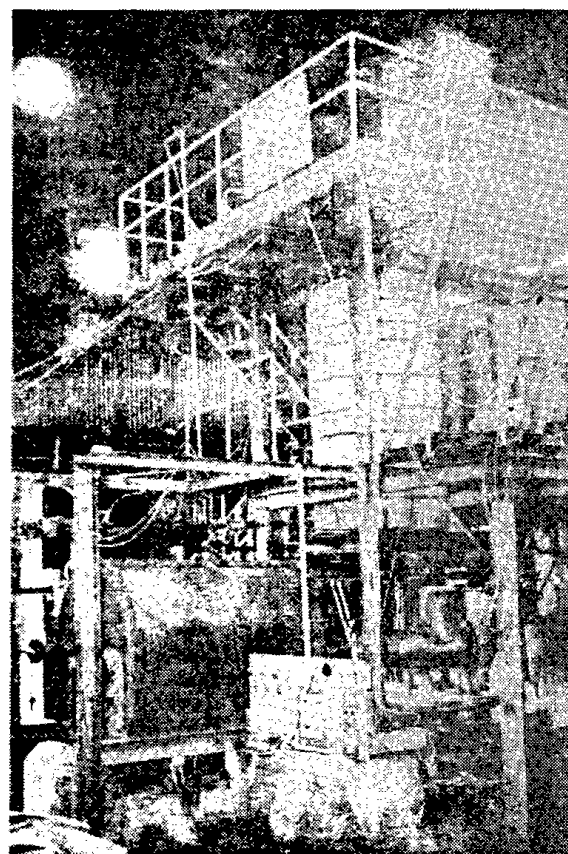


写真2

$(\frac{1}{4})(\pi)(60)^2(120)(10^{-6}) \div 0.34 \text{ m}^3$
と概算される。

運転時には、燃烧炉外壁の溶接部分の熱的伸縮による割れを見たり、内張りをした耐火壁にクラックが発生するなど憂慮すべき状態もあったが、再度の溶接、あるいは岩綿の打ち込みなどの補修を繰り返した。

4.3 賦 活 炉

賦活炉は写真4のようであり、その詳細を図8に示した。

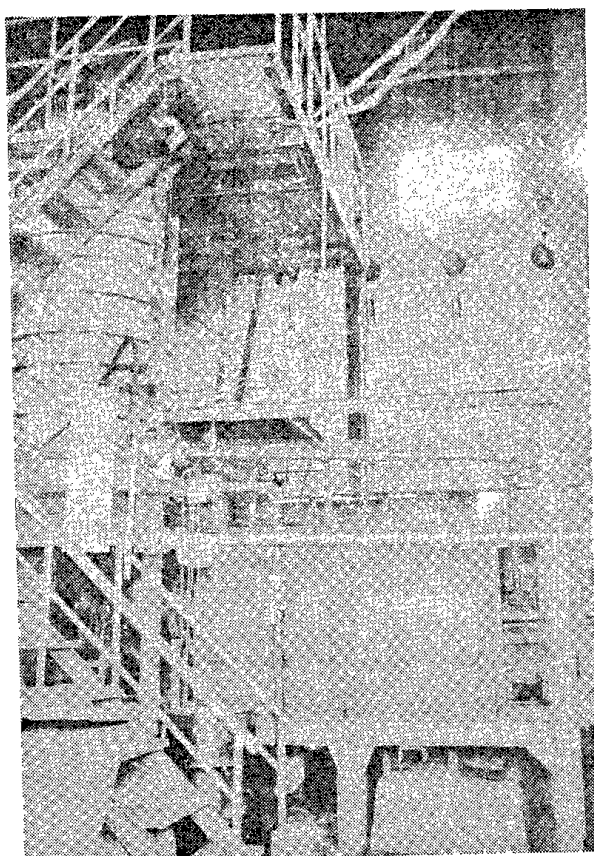
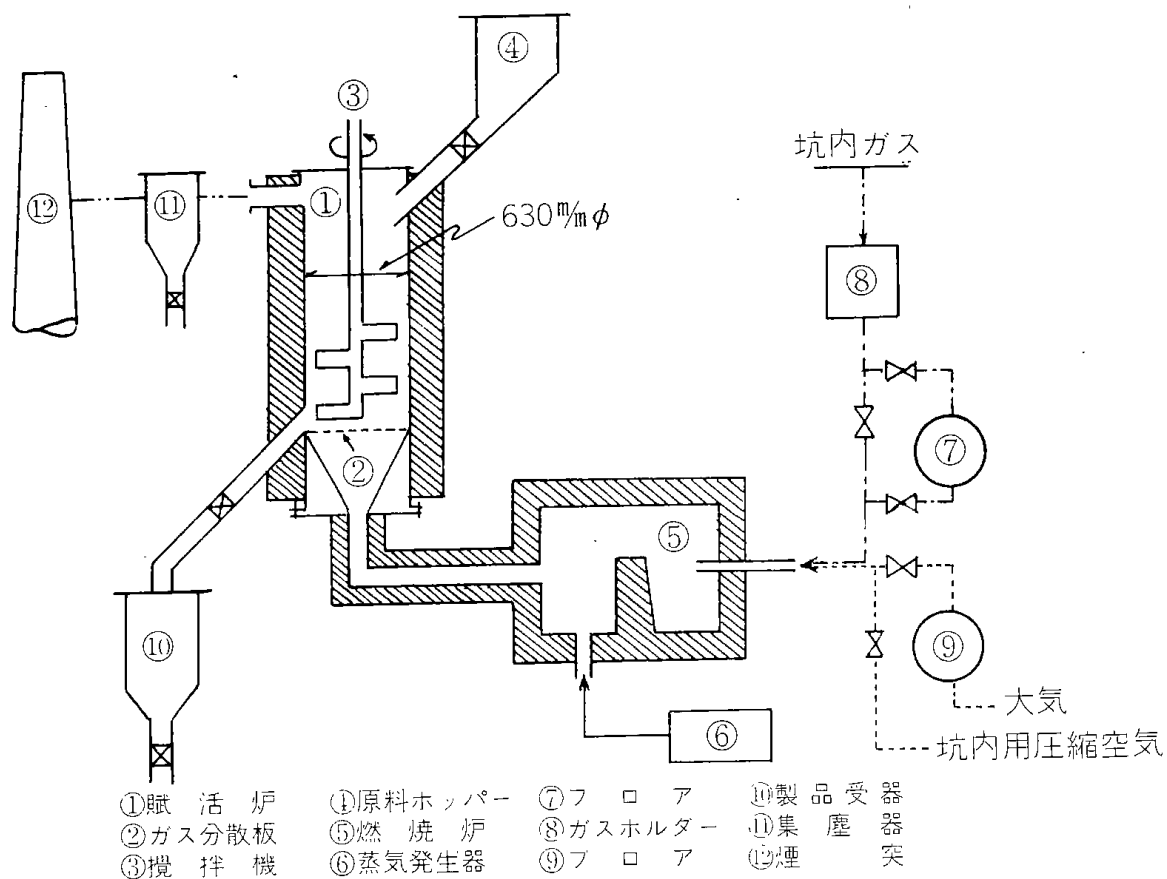


写真 3

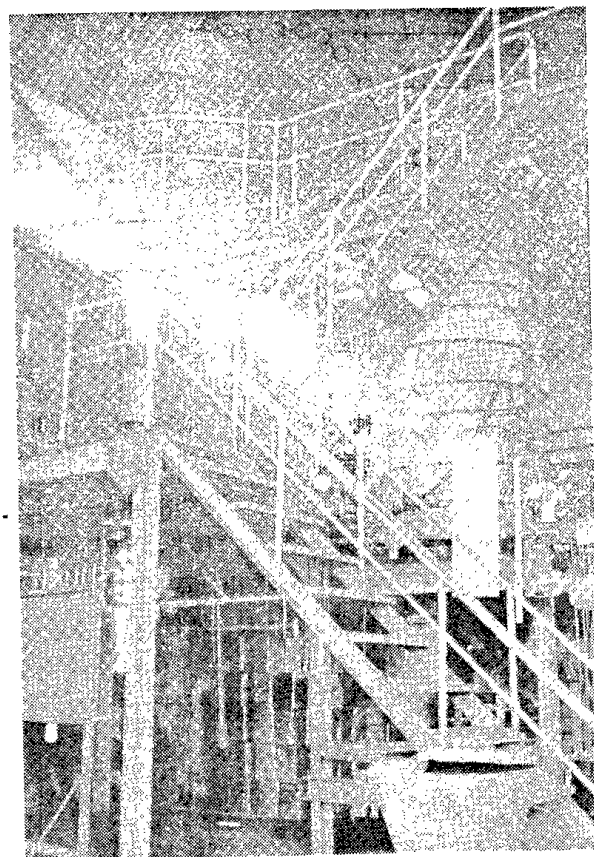


写真 4

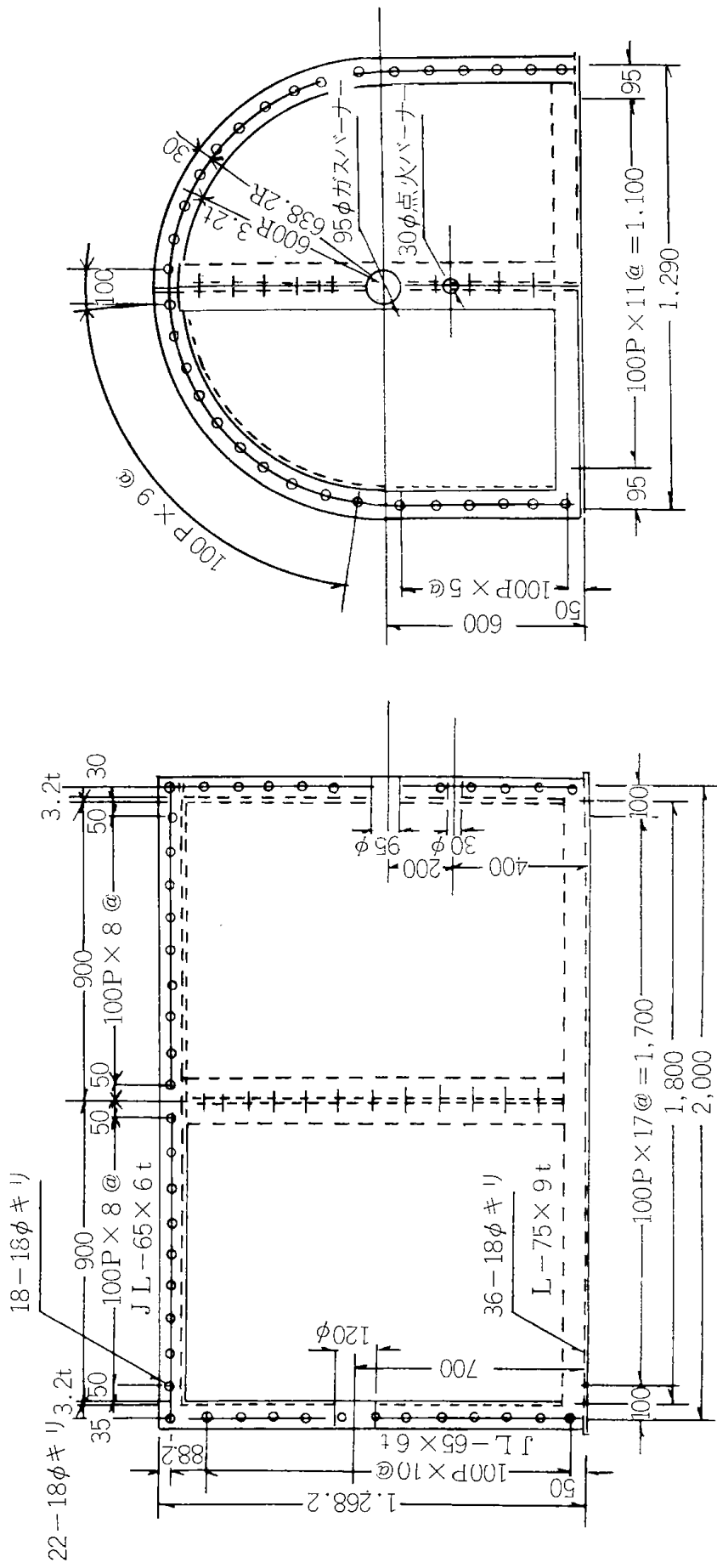


図7 燃焼炉



このように流動炉の規模では数多くの経験を経てい

4.4 互換性逆円錐型流動ガス分散板

詳述すれば、かかる流動化ガス分散板は、流動化ガス分散板を流動室に固定するためのフランジに、上部周縁部が流動室内壁に近接する逆円錐状の流動化ガス分散板側壁を固定し、この流動化ガス分散板側壁の上端に流動化ガス分散板を取り付けてなる流動化処理装

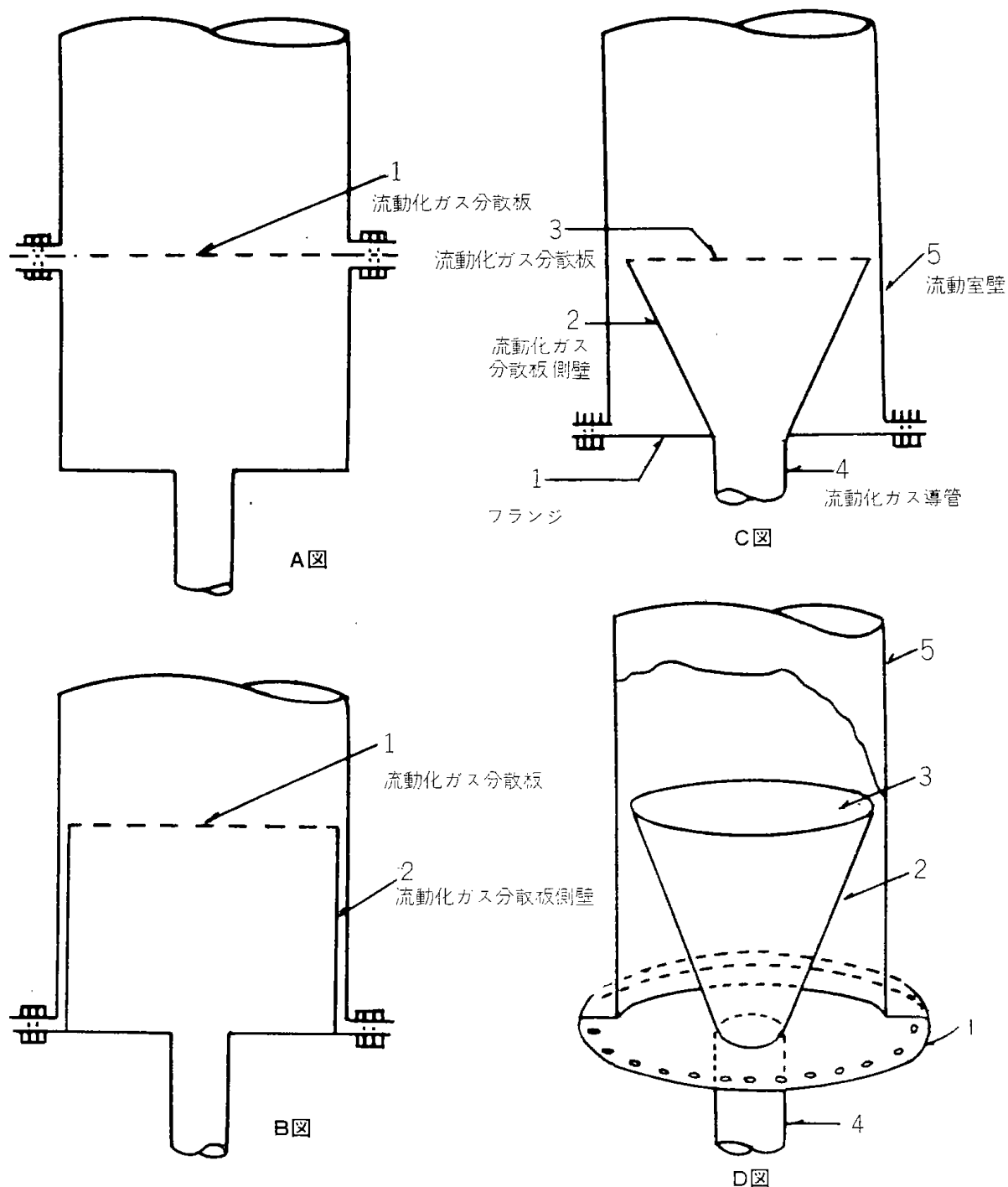


図9 流動化ガス分散板

置における流動化ガス分散板と説明される。

固体粒子の加熱処理を目的とした気-固系流動層には図9のA、B両図に例を示すような流動化ガス分散板が用いられてきた。

A図に示す場合は、構造が最も簡単な場合で、流動化ガス分散板1は上下二枚のフランジで固定されているが、加熱時にはフランジ部分からの放熱が著しいこ

と、また、流動化ガス分散板が熱的に伸縮し歪み易いことなどの欠点がある。実施例としては105 mm φ外熱式賦活炉(工藤ら、日化24年会, 71)をあげることができる。

この欠点を除去するためにB図のような流動化ガス分散板が用いられているが、この場合には、流動化ガス分散板1を取り付けた流動化ガス分散板側壁2は円

柱状で、流動室内壁との間隙に固体粒子が落下堆積し、流動化ガス分散板の装着、撤去に際しては多大の労力を要するなどの欠点がある。実施例としては、300 ϕ 外熱式賦活炉（工藤ら、日化23年会、'70）をあげることができる。

630 ϕ 賦活炉に装着した流動化ガス分散板は、流動化ガス分散板3を流動室に固定するためのフランジ1には、上部周縁部が流動室壁5の内面に近接する逆円錐状の流動化ガス分散板側壁2を溶接し、この側壁の上部周縁部に所定の細孔を穿孔した流動化ガス分散板3を溶接する。フランジ1下部には流動化ガス導管4を溶接する。

このような構造の流動化ガス分散板3を流動室より撤去する場合に、流動化ガス分散板側壁2は流動室壁5に面ならぬ線に近接しているから、かかる流動化ガス分散板3の使用中に流動化ガス分散板側壁2の外側で、かつフランジ1の上に固体粒子が落下堆積しようとも、粒子の排泄を行なった後は小さな外力を加えることによって容易に流動化ガス分散板3を撤去することができる。

A、B両図は従来の流動化ガス分散板、C図は630 ϕ 賦活炉に使用した流動化ガス分散板、D図はその拡大斜面図である。

4.5 流動化ガス分散板の孔径と開孔率

装置の設計段階では、孔径1 ϕ 、開孔率0.5および1%の流動化ガス分散板を用意した。

実験は、開孔率0.5%のガス分散板で始めたが後述する支障のために開孔率1.0%のガス分散板に交換した。

トラブルの原因は、燃焼炉および流動化ガス導管内壁の熱的侵蝕によって生ずる無機質微粒子がガス分散板を閉塞することにあった。

ガス分散板の閉塞を脱するべく賦活炉の上部ハッチからガス分散板をノックしたり、あるいは流動化ガスの速度を大きくすることなどを試みたが根本的な解決に至らなかった。

当時の運転日誌（昭和46年5月21日）によれば、「本装置の場合、燃焼炉の運転、攪拌機の保守は容易である。問題は賦活炉の目皿（流動化ガス分散板と同義）にある。装置全体の安全長期連続運転に対して目皿の工学的な検討（開孔率、孔径、極端な場合は流動層か噴流層か）を行なう必要を感じる。現在の応急対策はすべて消極策であり、手当の仕方にも限界が見られ、問題の根本的な解決の道を進んでいるとはいえないと思う。河端氏等のレポートに依れば、「流動層を使った石炭の乾留試験では、①目皿の孔径が同じなら開孔

率が大なること②開孔率が同じなら孔径の小さいこと、従って孔数の多いことが望ましい」という。これと同じことが賦活反応についてもいい得るだろうか？実証できたとして、例えば開孔率が1%で孔径が1 ϕ と2 ϕ の目皿で装置の経済性まで加味してもなお1 ϕ の目皿がより有効なりと本装置でいい得るだろうか」とある。

また、流動化ガス分散板の閉塞で実験が進行しなかった段階では賦活炉の昇温にも時間を要していた。流動化ガス導管内における流動化ガスの線速度は約4.5 m/secであり、同伴する固体粒子の粒径は2 ϕ 以下と思われること、既存の流動化ガス分散板を開孔率1%、孔径2 ϕ と改造しても、石炭の流動炭化の場合に比較して賦活反応の進行は緩慢と思われるので、賦活反応における炭材の反応率に大きな影響はないものとして装置の安定な運転に視点を向け、最終的には開孔率2%、孔径2 ϕ の流動化ガス分散板を賦活炉に装着し、実験を行なった。

4.6 流動化ガス導管

設計図に従って当初使用した流動化ガス導管は、外径120 ϕ のステンレス製、燃焼炉側はフランジで固定し、賦活炉側はスライドできるように差しこみ式に作られ、その間隙には岩綿を挿入して漏気を防止した。更に、流動化ガス導管全体を粉末のシャモットでおおい、保温し、かつ極力外気との接触を断って流動化ガス導管内壁の熱的疲労を防いだ。

しかしながら、流動化ガス導管内壁の熱的疲労は防ぎきれず、剥離して微粒子となり、燃焼炉内壁から熱的に生じた微粒子と共に流動化ガス分散板の閉塞する原因となった。

従って、流動化ガス導管は12インチのガス管に肉厚8 cmの内張りをした流動化ガス導管に改良して使った。この流動化ガス導管では、導管内壁の熱的損傷も少なく、保温も充分であり、前に述べたように流動化ガス分散板の改良後においては満足すべき結果を示した。

4.7 流動化ガス中水蒸気濃度の推算—運転図表の試作

装置の運転に先立って運転図表を試作した。炭材の流動化に無理のない範囲で流動化ガス中の水蒸気濃度をできるだけ高めるべく、105 ϕ 外熱式賦活炉（工藤ら、日化会24年会、'71）の結果を参考に試算した。

〔基礎事項〕

賦活炉塔径	$D_T = 630 \phi$
賦活炉断面積	$A_T = 0.3115 \text{ m}^2$
賦活用炭材最小流動化速度	$U_{mf} = 30 \text{ cm/sec}$

$$\text{坑内ガス組成} \begin{cases} \text{CH}_4 & 50\% \\ \text{Air} & 50\% \\ \text{関係湿度} & 70\% \end{cases}$$

賦活用炭材の炭素含有量 $c = 73.08\%$

賦活温度 $t_{ba}^{\circ}\text{C}$, 比熱 $C_p \text{ kcal/kg}^{\circ}\text{C}$

ガス流量 V_t (t は指定温度)
(m^3/hr)

流動化ガス炉内空塔速度

U_t (t は指定温度) (cm/sec)

賦活用炭材の炉内充填層高 L_c (cm)

賦活用炭材の炉内重量 W (kg)

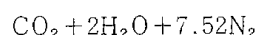
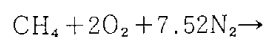
試算は、賦活用炭材に与える流動化ガス炉内空塔速度を規定することから始めると容易である。炭材は、 $L_c = 100\text{cm}$, すなわち $W = 100\text{kg}$ をはじめに装入するとし、定常状態では、平均60~70kgが流動しているものとする。

ここには、 $U_{20} = 20\text{cm/sec}$, $t_{ba} = 900^{\circ}\text{C}$ の場合を例示するが、全く同様の手法で $U_{20} = 10, 13$ および 15cm/sec , かつ、 $t_{ba} = 800$ および 850°C の場合、および過剰空気による炭材の自己燃焼を伴う場合についても試算し結果は表7にまとめた。

[例] $U_{20} = 20\text{cm/sec}$, 炭材を消費しない場合

物質収支

(イ) 燃料ガスの完全燃焼方程式は次のごとくである



$$U_{20} = 20 \text{ cm/sec} \rightarrow$$

$$V_{20} = 224.330\text{m}^3/\text{hr} \rightarrow$$

$$209.017\text{Nm}^3/\text{hr}$$

反応系

	m^3/hr	Nm^3/hr
CH_4	21.324~	19.868
O_2	42.631~	39.721
N_2	160.375~	149.427
	224.330	209.016

生成系

	m^3/hr	Nm^3/hr
CO_2	21.324~	19.868
H_2O	42.631~	39.721
N_2	160.375~	149.427
	224.330	209.016

(ロ) 燃料ガスに伴伴される湿り空気

大気 $\sim 18^{\circ}\text{C}$, 755 mmHg

水の飽和蒸気圧 $\sim 15.5\text{mmHg}$

CH_4 濃度 50% (関係湿度 70%)

空気の関係湿度 55%

$$\begin{aligned} \text{CH}_4 &= 21.324\text{m}^3/\text{hr} = 19.868\text{Nm}^3/\text{hr} \\ &= 0.886 \text{ kgmol/hr} \end{aligned}$$

故に、乾気空気 $= 21.324\text{m}^3/\text{hr}$

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{array}{l} \text{O}_2 = 4.478\text{m}^3/\text{hr} = 4.172\text{Nm}^3/\text{hr} \\ \text{N}_2 = 16.846\text{m}^3/\text{hr} = 15.696\text{Nm}^3/\text{hr} \end{array} \right. \\ \hline 19.688\text{Nm}^3/\text{hr} \\ = 0.886 \text{ kgmol/hr} \end{aligned}$$

すなわち、 $\times 29 = 25.694\text{kg/hr}$

モル湿度 $= (15.5)(0.70)/$

$$\{755 - (15.5)(0.70)\} = 0.0145$$

$$\text{CH}_4 + \text{Air}_d = 0.886 + 0.886$$

$$= 1.772 \text{ kgmol/hr}$$

従って、 $\text{H}_2\text{O} = (1.772)(0.0145)$

$$= 0.0256 \text{ kgmol/hr}$$

$$(\text{=} 0.460 \text{ kg/hr})$$

$$= 0.573\text{Nm}^3/\text{hr}$$

$$= 0.614\text{m}^3/\text{hr}$$

故に、湿り燃料ガスの組成

	m^3/hr	Nm^3/hr	kgmol/hr
CH_4	21.324~	19.868~	0.886
O_2	4.478~	4.172~	0.186
N_2	16.846~	15.696~	0.700
H_2O	0.614~	0.573~	0.025
	43.262~	40.309~	0.797

(ハ) 助燃用供給空気

助燃空気全量 $= 203.006\text{m}^3/\text{hr}$

一) 燃料同伴乾き空気 $= 21.324\text{m}^3/\text{hr}$

供給すべき乾き空気 $= 181.682\text{m}^3/\text{hr}$

	m^3/hr	Nm^3/hr	kgmol/hr
Air_d	181.682~	169.280~	7.557
$\left\{ \begin{array}{l} \text{O}_2 \quad 38.153 \sim 35.548 \sim 1.586 \\ \text{N}_2 \quad 143.529 \sim 133.732 \sim 5.971 \end{array} \right.$			

モル湿度 $= (15.5)(0.55)/$

$$\{755 - (15.5)(0.55)\} = 0.0113$$

従って、 $\text{H}_2\text{O} = (7.557)(0.0113)$

$$= 0.0853 \text{ kgmol/hr}$$

$$(\text{=} 1.535\text{kg/hr})$$

$$= 1.910\text{Nm}^3/\text{hr}$$

$$= 2.049\text{m}^3/\text{hr}$$

表 3・1 吹き込み水蒸気限界濃度表($t_{ba}=800^{\circ}\text{C}$)(1) $L_c=100\text{cm}$ $W=100\text{kg}$ (2) t_{ba}^* は熱損失を入熱の10%としたときを示す。

呼 称	U_{20} cm/sec	供給空気 m^3/hr (20°C)	CH_4 m^3/hr (20°C)	吹き込み H_2O m^3/hr (100°C)	H_2O 濃度 %	炭材の消費量 kg/hr			熱 損 失 %	賦活温度 $^{\circ}\text{C}$
						Airに対し	H_2O に対し	計		
U-10	10.1	91.85	21.6	ナシ	19.94	ナシ	5.5	5.5	25.38	1129
	13.9	"	"	55	42.01	"	"	"	9.76	795*
	13.6	"	"	50	40.52	"	"	"	10.94	818*
	13.2	"	"	45	38.95	"	"	"	12.15	841*
	17.7	175.92	21.63	ナシ	13.56	10.0	10.8	20.8	32.76	1257
	26.4	"	"	125	42.15	"	"	"	10.97	817*
	26.1	"	"	120	41.38	"	"	"	11.63	828*
	13.4	122.16	28.77	ナシ	19.94	ナシ	7.27	7.27	30.29	1234
	20.1	"	"	95	46.42	"	"	"	9.95	799*
U-13	19.7	"	"	90	45.48	"	"	"	10.77	814*
	19.4	"	"	85	44.49	"	"	"	11.64	830*
	21.0	206.23	28.77	ナシ	14.57	10.0	13.10	23.10	35.44	1295
	32.6	"	"	165	44.85	"	"	"	11.33	809*
	31.9	"	"	155	43.64	"	"	"	12.42	829*
	15.1	137.80	32.45	ナシ	19.94	ナシ	8.21	8.21	31.94	1270
	23.6	"	"	120	23.58	"	"	"	9.36	788*
	22.9	"	"	110	46.90	"	"	"	10.01	814*
	22.5	"	"	105	46.07	"	"	"	11.53	828*
U-15	22.8	221.87	32.45	ナシ	14.98	10.0	14.3	24.3	35.01	1308
	35.7	"	"	185	45.81	"	"	"	10.43	807*
	35.4	"	"	180	45.27	"	"	"	10.92	816*
	20.2	183.73	43.26	ナシ	19.94	ナシ	11.29	11.29	35.20	1348
	32.1	"	"	170	49.60	"	"	"	10.71	816*
	31.4	"	"	160	48.47	"	"	"	11.79	836*
	27.8	267.80	43.26	ナシ	15.89	10.0	17.80	27.80	35.91	1341
	44.3	"	"	235	47.14	"	"	"	10.53	815*
	43.9	"	"	230	43.94	"	"	"	10.92	822*

故に、供給湿り空気の組成

 m^3/hr Nm^3/hr kg mol/hr O_2 38.153~ 35.548~1.586 N_2 143.529~133.732~5.971 H_2O 2.049~ 1.910~0.085

183.731~171.190~7.642

従って、反応系ガス組成

 m^3/hr Nm^3/hr kg mol/hr CH_4 21.324~ 19.868~0.886 O_2 42.631~ 39.721~1.773 N_2 160.375~149.427~6.670 H_2O 2.663~ 2.483~0.110

226.993~211.499~9.439

生成系ガス組成 (すなわち、流動化ガス)

 m^3/hr Nm^3/hr kgmol/hr CO_2 21.324~ 19.868~0.886 H_2O 45.294~ 42.204~1.883 N_2 160.375~149.427~6.670

226.993~211.499~9.439

故に、蒸気濃度=(45.294)/(226.993)

=19.95%

 $U_{20}=20.2$ cm/sec

(二) 廃ガス量 (乾量基準)

 $\text{N}_2 \sim 160.375$ m^3/hr

%

 H_2 7.5 16.067 CO 7.5 16.067 CO_2 10 21.324 N_2 75 160.375

213.833

系内の水 $\sim 45.294\text{m}^3/\text{hr}$ 一) 反応した水 $\sim 16.067\text{m}^3/\text{hr}$ 未反応の水 $\sim 29.227\text{m}^3/\text{hr}$ =27.231 Nm^3/hr = 1.215 kgmol/hr =21.870 kg/hr なお、廃ガス中の O_2 は極微量であることを経験している。

表 3・2 吹き込み水蒸気限界濃度表($t_{ba}=850^{\circ}\text{C}$)(1) $L_c=100\text{cm}$ $W=100\text{kg}$ (2) t_{ba}^* は熱損失を入熱の10%としたときを示す。

呼 称	供給空気 U_{20} cm/sec	供給空気 m^3/sec (20°C)	CH_4 m^3/hr (20°C)	吹き込み H_2O m^3/hr (100°C)	H_2O 濃度 %	炭材の消費量 kg/hr			熱 損 失 %	賦活温度 $^{\circ}\text{C}$
						Airに対し	H_2O に対し	計		
U-10	10.1	91.85	21.63	ナシ	19.94	ナシ	5.5	5.5	21.21	1089
	12.5	"	"	.35	35.55	"	"	"	10.49	859*
	12.2	"	"	30	33.70	"	"	"	11.84	886*
	17.7	175.92	21.63	ナシ	13.56	10.0	10.8	20.8	29.11	1232
	25.0	"	"	105	38.92	"	"	"	9.85	847*
	24.7	"	"	100	38.05	"	"	"	10.58	860*
U-13	13.4	122.16	28.77	ナシ	19.94	ナシ	7.27	7.27	26.53	1202
	18.3	"	"	70	41.32	"	"	"	10.41	857*
	18.0	"	"	65	40.17	"	"	"	11.36	875*
	21.0	206.23	28.77	ナシ	14.57	10.0	13.10	23.10	30.91	1271
	30.5	"	"	135	41.05	"	"	"	10.18	853*
	30.1	"	"	130	40.36	"	"	"	10.78	863*
	29.8	"	"	125	39.66	"	"	"	11.40	874*
U-15	15.1	137.80	32.45	ナシ	19.94	ナシ	8.21	8.21	28.28	1241
	21.4	"	"	90	43.44	"	"	"	10.05	850*
	21.1	"	"	85	42.50	"	"	"	10.87	866*
	22.8	221.87	32.45	ナシ	14.98	10.0	14.3	24.3	31.62	1287*
	33.2	"	"	150	41.82	"	"	"	10.35	856*
	32.9	"	"	145	41.20	"	"	"	10.90	865*
U-20	20.2	183.73	43.26	ナシ	19.94	ナシ	11.29	11.29	31.87	1316
	30.0	"	"	140	46.07	"	"	"	10.43	857*
	29.3	"	"	130	44.79	"	"	"	11.62	879*
	27.8	267.80	43.26	ナシ	15.89	10.0	17.8	27.8	33.20	1322
	41.8	"	"	200	44.05	"	"	"	10.22	853*
	41.1	"	"	190	43.09	"	"	"	11.10	869*

表 3・3 吹き込み水蒸気限界濃度表($t_{ba}=900^{\circ}\text{C}$)(1) $L_c=100\text{cm}$ $W=100\text{kg}$ (2) t_{ba}^* は熱損失を入熱の10%としたときを示す。

呼 称	U_{20} cm/sec	供給空気 m^3/hr (20°C)	CH_4 m^3/hr (20°C)	吹き込み H_2O m^3/hr (100°C)	H_2O 濃度 %	炭材の消費量 kg/hr			熱 損 失 %	賦活温度 $^{\circ}\text{C}$
						Airに対し	H_2O に対し	計		
U-10	10.1	91.85	21.63	ナシ	19.94	ナシ	5.5	5.5	17.06	1050
	11.5	"	"	20.00	29.67	"	"	"	10.55	911*
	17.7	175.92	"	ナシ	13.56	10.00	10.8	20.8	25.48	1209
	22.9	"	"	75.00	33.33	"	"	"	10.12	915*
U-13	13.4	122.16	28.77	ナシ	19.94	ナシ	7.27	7.27	22.83	1173
	16.6	"	"	45.00	35.13	"	"	"	11.31	925*
	21.0	206.23	"	ナシ	14.57	10.00	13.10	23.10	27.49	1252
	28.0	"	"	100.00	35.90	"	"	"	11.00	918*
U-15	15.1	137.80	32.45	ナシ	19.94	ナシ	8.21	8.21	24.75	1196
	19.3	"	"	60.00	37.30	"	"	"	11.54	929*
	22.8	221.87	"	ナシ	14.98	10.00	14.31	24.31	28.28	1269
	31.1	"	"	120.00	37.90	"	"	"	11.04	919*
U-20	20.2	183.73	43.26	ナシ	19.94	ナシ	11.29	11.29	26.64	1254
	26.5	"	"	90.00	38.96	"	"	"	11.81	934*
	27.8	267.80	"	ナシ	15.89	10.00	17.83	27.83	30.00	1307
	38.3	"	"	150	38.94	"	"	"	11.41	925*

(62)

故に、湿り廃ガス

	m ³ /hr	Nm ³ /hr	kg mol/hr
H ₂	16.067~	14.970~	0.668
CO	16.067~	14.970~	0.668
CO ₂	21.324~	19.868~	0.886
N ₂	160.375~	149.427~	6.670
H ₂ O	29.227~	27.231~	1.215
	243.060~	226.466~	10.107

(ホ) 炭材の消費量

炭材と反応した水蒸気~16.067m³/hr
=14.970Nm³/hr
=0.668 kg mol/hr

すなわち、×12=8.256kg/hr

炭材の炭素含量は73.08%であるから、消費した炭材は

$$(8.256)/(0.7308)=11.29\text{kg/hr}$$

熱収支

(イ) 入熱

(1) CH₄の発熱量

$$(8570\text{kcal/Nm}^3)(19.868\text{Nm}^3/\text{hr}) \\ =170268.0\text{kcal/hr}$$

(2) CH₄のエンタルピー 0

(3) 燃料ガス中の空気のエントルピー 0

(4) 燃料ガス中の湿分のエンタルピー
(586kcal/kg)(0.460kg/hr)
=269.5kcal/hr

(5) 助燃用空気のエントルピー 0

(6) 助燃料用空気中の湿分のエンタルピー
(586kcal/kg)(1.535kg/hr)
=899.5kcal/hr

計 171436kcal/hr

(ロ) 出熱

(1) 廃ガスのエンタルピー

乾燥廃ガス	H ₂	0.688kg mol/hr
	CO	0.688kg mol/hr
	CO ₂	0.886kg mol/hr
	N ₂	6.670kg mol/hr

従って

$$\begin{aligned} \text{H}_2 &= (0.668)(7.08)(900-18) = 4170.9\text{kcal/hr} \\ \text{CO} &= (0.668)(7.50)(900-18) = 4418.8\text{kcal/hr} \\ \text{CO}_2 &= (0.886)(11.75)(900-18) = 9181.6\text{kcal/hr} \\ \text{N}_2 &= (6.670)(7.40)(900-18) = 43533.7\text{kcal/hr} \\ &= 61305.0\text{kcal/hr} \end{aligned}$$

(2) 廃ガス湿分のエンタルピー

$$\text{湿分} = 1.215\text{kgmol/hr} = 21.870\text{kg/hr}$$

従って、潜熱=(586)(21.870)

$$=12815.8\text{kcal/hr}$$

感熱=(1.215)(9.10)(900-18)

$$=9751.3\text{kcal/hr}$$

$$=22567.1\text{kcal/hr}$$

(3) 炭材の消耗(水性ガス反応)による吸熱量

反応した水蒸気=0.668kg mol/hr

従って、(28200kcal/kg mol/)(0.668kg mol/hr)
=18837.6kcal/hr

(4) 賦活生成物の顕熱

W=70kg/hr, C_p=0.373kcal/kg°Cとすると、
(70)(0.373)(900-18)=23029.0kcal/hr

従って、出熱の合計=125738kcal/hr

従って、余剰の熱量=171436-125738
=45698kcal/hr

となり入熱の26.6%に当る。

炉温の推定

入熱 171436kcal/hr

出熱

(1) 熱損失を入熱の10%とする

$$17143.6\text{kcal/hr}$$

(2) 炭材の消耗による吸熱量

$$18837.6\text{kcal/hr}$$

(3) 生成物の顕熱

$$\frac{23029.0\text{kcal/hr}}{59010.2\text{kcal/hr}}$$

(4) 廃ガスのエンタルピー

$$\begin{aligned} (A) &= \{(0.668)(7.08) + (0.668)(7.50) \times (0.886) \\ &\quad (11.75) + (6.67)(7.40)\}(t-18) \end{aligned}$$

(5) 廃ガス中の湿分のエンタルピー

$$(B) = 12815.8 + (1.216)(9.10)(t-18)$$

故に、(A)+(B)+59010.2=171436kcal/hr

これよりtを求めて、t=1254.2°C

t_{ba}=900°Cであるから、温度差354.2°Cに相当する蒸気量の流動化ガスへの吹き込み混合が可能である。

吹き込み蒸気量

流動化ガスに90m³/hr(100°C)の水蒸気を吹き込むものとして試算を試みる。この試算は繰り返し行ないt_{ba}=900°Cに近づくような蒸気量を求めることが目的である。

$$90\text{m}^3/\text{hr}(100^\circ\text{C}) = 70.697\text{m}^3/\text{hr}(20^\circ\text{C})$$

$$=65.871\text{Nm}^3/\text{hr}$$

$$=2.940\text{kgmol/hr}$$

$$=52.920\text{kg/hr}$$

流動化ガス

	m ³ /hr	Nm ³ /hr	kgmol/hr
--	--------------------	---------------------	----------

CO ₂	21.324	19.868	0.880
H ₂ O	{ CH ₄ の燃焼によるH ₂ O		42.631
	{ 燃料に同伴するH ₂ O		2.663
	{ 吹き込み蒸気		70.697
	115.991	108.073	4.824
N ₂	160.375	149.427	6.670
	297.690	277.368	12.380
故に、蒸気濃度=(115.991)/(297.690)			
=38.96%			

$$U_{20}=26.5\text{cm/sec}$$

未反応の水蒸気は次のようにして求める。すなわち、

$$\text{流動化ガス中の水蒸気 } 115.991\text{m}^3/\text{hr}$$

$$\text{炭材と反応した水蒸気 } 16.067\text{m}^3/\text{hr}$$

$$\text{未反応の水蒸気 } 99.924\text{m}^3/\text{hr}$$

従って、湿り廃ガス

	m ³ /hr	Nm ³ /hr	kgmol/hr
H ₂	16.067	14.970	0.668
CO	16.067	14.970	0.668
CO ₂	21.324	19.868	0.886
N ₂	160.375	149.427	6.670
H ₂ O	99.924	93.103	4.156
	313.754	292.338	13.048

(入熱)

$$(1) \text{ CH}_4\text{の発熱量 } 170268.0\text{kcal/hr}$$

$$(4) \text{ 燃料ガス中湿分のエンタルピー } 269.5\text{kcal/hr}$$

$$(6) \text{ 助燃用空气中湿分のエンタルピー } 899.5\text{kcal/hr}$$

$$(7) \text{ 吹き込み蒸気の潜熱および感熱 } \\ \text{潜熱}=(2.940 \times 18)(586) \\ =31011.1\text{kcal/hr}$$

$$\text{感熱}=(2.940)(8.08)(100-18) \\ =2090.4\text{kcal/hr}$$

$$\text{計 } 204538.5\text{kcal/hr}$$

(出熱)

$$(1) \text{ 廃ガスのエンタルピー } 61305.0\text{kcal/hr}$$

$$(2) \text{ 廃ガス湿分のエンタルピー } \\ \text{湿分}=4.156\text{kgmol/hr}=74.808\text{kg/hr}$$

$$\text{従って、潜熱}=(74.808)(586) \\ =43837.4\text{kcal/hr}$$

$$\text{感熱}=(4.156)(9.10)(900-18) \\ =33356.3\text{kcal/hr}$$

$$(3) \text{ 炭材の消耗(水性ガス反応)による吸熱量 } 18837.6\text{kcal/hr}$$

$$(4) \text{ 賦活生成物の顕熱 } 23029.0\text{kcal/hr} \\ \text{計 } 180365.3\text{kcal/hr}$$

$$\text{従って、余剰の熱量}=204538.5-180365.3 \\ =24173.2\text{kcal/hr}$$

この余剰の熱量を賦活炉の熱損失と仮定すると、入熱に対して11.8%に相当する。

(炉温の推定)

$$\text{入熱 } 204538.5\text{kcal/hr}$$

出熱

$$(1) \text{ 熱損失を入熱の10\%とする } 20453.8\text{kcal/hr}$$

$$(2) \text{ 炭材の消耗による吸熱量 } 18837.6\text{kcal/hr}$$

$$(3) \text{ 生成分の顕熱 } 23029.0\text{kcal/hr}$$

$$(4) \text{ 廃ガスのエンタルピー}$$

$$(A)=(69.507)(t-18)$$

$$(5) \text{ 廃ガス中の湿分のエンタルピー}$$

$$(B)=(4.156)(9.10)(t-18)+43837.4$$

$$\text{従って、}(A)+(B)+62320.4=204538.5$$

$$\text{これより } t \text{ を求めて、 } t=934.6^\circ\text{C}$$

5 装置の運転要領—工程の監視

5.1 温度の測定

装置各部の温度は、クロメル・アルメル熱電対によって測定することを基本とした。燃焼炉には検出端が火焰に直接触れない燃焼室内に1本、賦活炉は、流動化ガス入気温度として流動化ガス分散板直下に1本、流動層温度の測定に2本、煙道には賦活廃ガスの温度測定に1本、製品受器内に1本の合計6本の熱電対を取り付け、指示記録計に結線した。このうち燃焼室内温度検出用の熱電対は、熱的な消耗が激しく、光高温計による測定を行なった。

5.2 燃焼炉と賦活炉の温度分布

装置内の温度分布の概要を示す。燃焼炉燃焼室内の温度は、前述のように光高温度計によって1,200～1,300℃を観測した。

流動化ガス導管を終た流動化ガスの流動化ガス分散板直下における温度、すなわち流動化ガス入気温度は1,000～1,100℃、賦活炉内の温度は、目標とする賦活温度に対しておよそ±10℃の温度幅で制御され、流動層内上・下2本の熱電対はおよそ15℃の温度差を示した。

賦活炉を出た賦活廃ガスは、煙道内で600℃を示し煙突へ導びかれた。

図10は、装置壁から系外へ失なわれる熱量推定のた

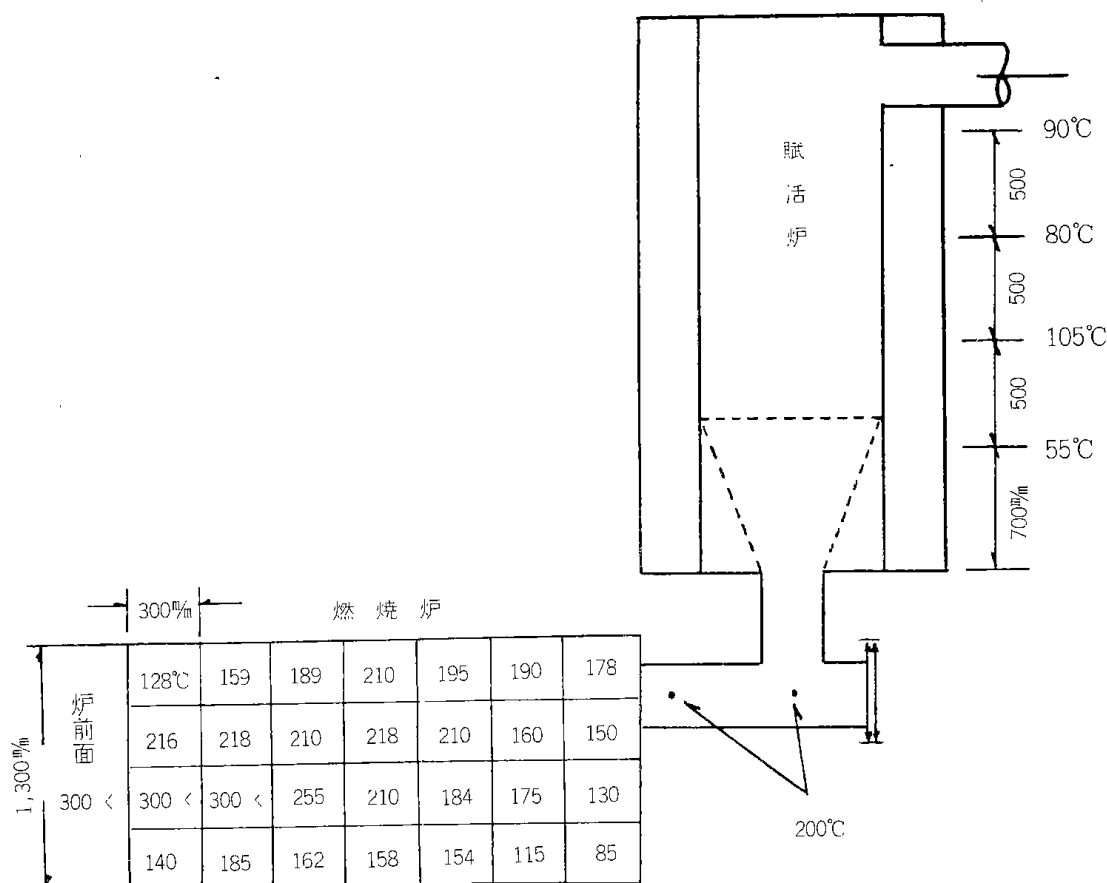


図10 燃烧炉・賦活炉の表面温度

めの基礎データとして、サーミスタ表面温度計により測定した結果である。

5.3 気体流量の測定とマノメータ

気体の流量としては、燃料用の坑内ガス、助燃用空気および賦活用水蒸気の流量をそれぞれに適当したオリフィスを用い、マノメータの差圧から求めた。

通常、「目皿抵抗」と略称している流動化ガスの流動化ガス分散板および流動化ガス分散板から煙突に至るまで系内各部から発生する各種の抵抗の和の検出には、流動化ガス導管に分岐管をつけマノメータに接続し、これより差圧を読み取ることにした。

このマノメータによれば、流動化ガス分散板の状態、炭材の炉内滞留量を予測することができる。

賦活炉から煙突に至る過程には、2個のサイクロンを直列に設備してあるが、それぞれ廃ガスの入口、出口の差圧の検出ができるようにマノメータに接続されている。サイクロンの除塵の程度を知り、安全な装置の運転を行なうためである。

5.4 燃烧炉の操作

燃烧炉は定常的な燃烧状態では1,200～1,300℃の炉温を示した(光高温計による)以下にはバーナに点火後、いかにして定常状態まで升温するか、また燃烧炉

の安全運転上の要点をまとめた。

点火は、当初、メインバーナに点火するために、燃烧炉への挿入、抜き出しが容易なパイロットバーナを使ったが、パイロットバーナ自体の熱的消耗のため、パイロットバーナに代るより簡便な点火棒による点火方法を採用した。結果的にみて、最も初歩的な方法が最も安全確実な点火方法であった。

バーナ点火時は、燃烧炉は冷えているので流動化ガス導管部分のフランジをはずし、炉内圧がメインバーナの燃烧状態を悪くしないように留意し燃烧炉の升温状態を観察しながら経験的に徐々にフランジを締め、燃烧ガスを賦活炉へ導き、賦活炉を升温する。

燃烧炉は、バーナ点火時から所定の燃料ガスを燃烧させることが困難であり、炉内寿命にも影響するであろうから、およそ900℃までは、燃料ガスおよび支燃用空気の流量を、炉内圧の変動を監視しながら細かく調節する必要がある。

定常状態にあつて、一時的にバーナを消すときあるいは突発的な事故でバーナが消えたときには、約2時間以内であれば、バーナ点火の初期の操作まで立ち戻ることなく、ただちにメインバーナに再点火できる。

賦活炉が所定の温度に到達した後は、燃烧炉の炉底

より所定量の水蒸気を吹き込み、燃焼ガスに混合し、炭材賦活用の流動化ガスとするのであるが、水蒸気は、ドレンを充分に除いてから高温の燃焼を続けている炉内に吹き込むことが肝要である。さもなければ、ドレンが急激にガス化し、炭材は極度に異常な流動状態におかれ、望ましい結果は期待できなくなる。

燃料ガス、空気各系統に逆流防止の設備があれば、賦活炉の状態はほとんど関係なく安全で確実な定常運転ができる。

5.5 賦活炉の操作

一般に、内熱式流動炉における流動化ガスは、①固体粒子の浮化因子でありかつ②加熱源となっている。

本装置の場合も例外ではなく、賦活炉では流動化ガスの保有熱量は余すところなく充分に活用しなければならず、賦活炉の断熱、保温は重要である。

前述のごとく、燃焼炉の操作は比較的容易であるから、賦活ガスの組成と温度を適当に選べば、賦活炉は多様な操作条件下で運転することができる。

すなわち、より高い温度での炭材の賦活を想定すれば、燃焼ガスに混合する水蒸気量を少なくして流動化ガスにするか、水蒸気量を変えずに燃焼ガス中の残存酸素濃度を調節することによって炭材の自己発熱を利用するなど操作条件は任意である。

従って、賦活炉の操作では、賦活ガスの流速と、その組成、賦活温度等を的確に選択することが重視される。

5.6 製品の捕集

所定の滞留時間を賦活炉内で経過した炭材は、賦活生成物として製品受器（活性炭ホッパー）に捕集する。

賦活生成物は、容易に製品受器に収容されるが一部分流動化ガス分散板上に滞留し残存する。残存する賦活生成物の抜き出しには、攪拌機の最下端の羽根が効果を発揮する。

装置が大型化した後も本装置と同様の賦活生成物の

抜き出し方法を採用するならば、賦活炉頂部ハッチを開き観察したところでは、この攪拌羽根の存在はいっそう重視されると思われる。

賦活生成物は、製品受器内で自然放冷し、受器側壁に取り付けた熱電対の指示が 200°C 以下になってから完全に装置の系外へ取り出し、分析用試料等の採取を行なう。

製品受器についても改良を必要とするが、附-2でのべる。

5.7 ガス分析

ガスの分析方法は、石橋ら（日化24年会、'71）および工藤ら（日化24年会、'71）と同様に、ガスクロマトグラフィーが主力であるが CO_2 はヘンペル式ガス分析法に代ってオルザート式ガス分析法を採用した。

流動化ガスの分析は、流動化ガス分散板直下の熱電対挿入孔に分岐管をつけ、これより試料ガスを採取し、流動化ガス中の残存酸素量の検知に注目した分析を行なった。

賦活炉内ガスすなわち流動層内ガスの分析は、賦活炉頂部の試料採取孔でサンプリングを行ない分析した。

5.8 製品試験

賦活生成物の高比重、内部表面積、メチレンブルー吸着能およびメチレンブルーカラム試験については、石橋らおよび工藤ら（日化24年会、'71）と同じであるが、メチレンブルーカラム試験については、その後測定装置に改良が加えられたので再度のべることにする。また、水銀注入法による細孔分布の測定も試みたので簡単に触れたい。

(1) メチレンブルーカラム試験

試作した測定装置を図11に示す。

破過点監視の原理は、活性炭充填層（カラム）の透過液を測定装置に内蔵されたチャンバーに連続通液し、透過液の濃度の変化をチャンバーを透過する光量に変

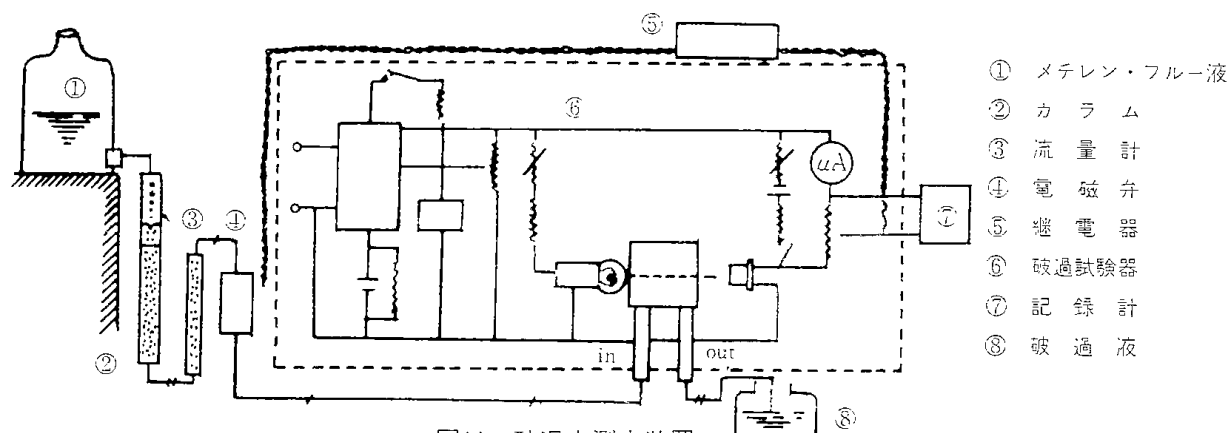


図11 破過点測定装置

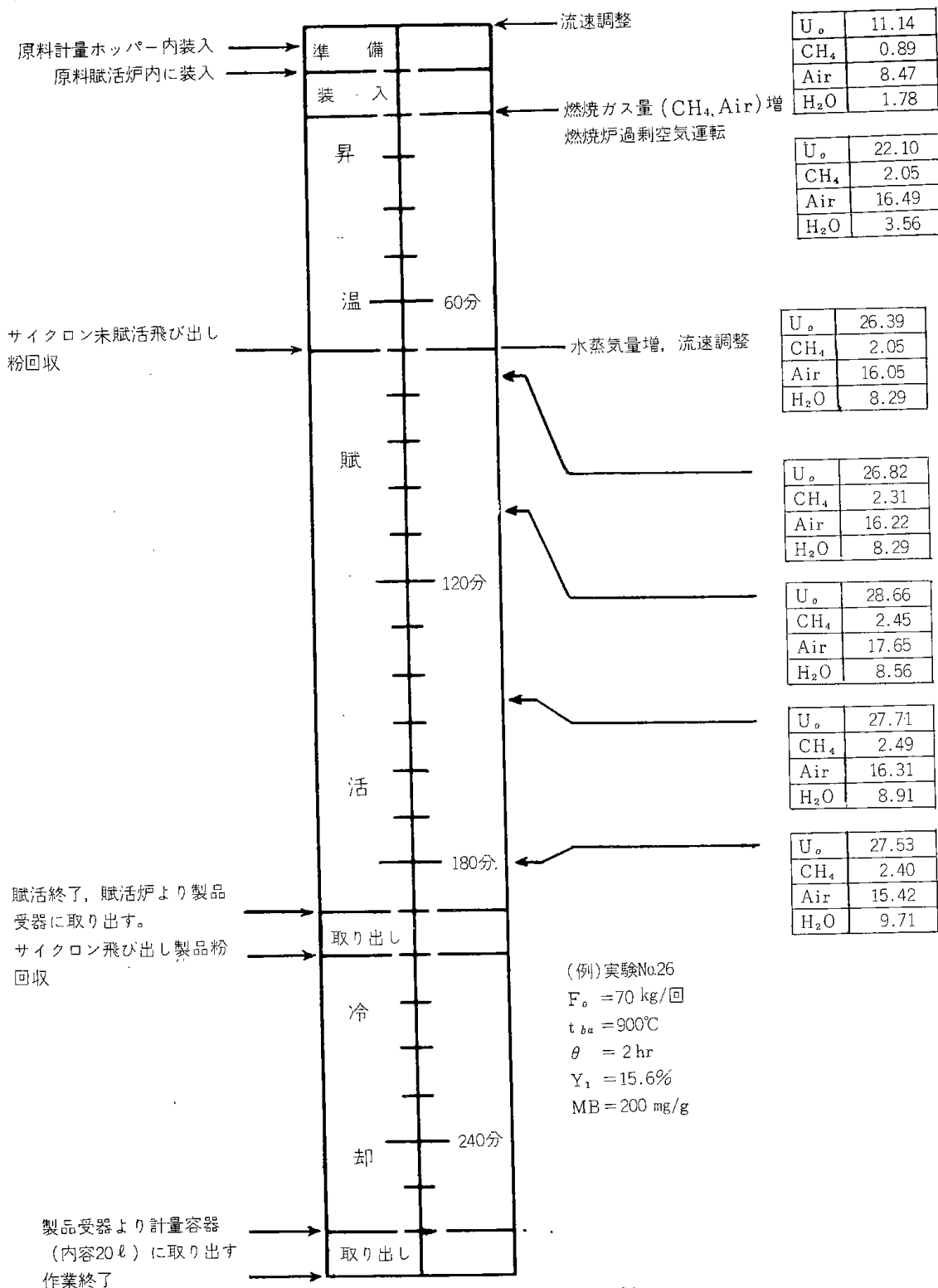


図12 賦活炉の一工程

換し電氣的に測定することにある。

破過点に達したとき、チャンバー入口の電磁弁が作動し、チャンバーへの通液は停止する。

測定は、蒸留水をカラム、チャンバーと測定系内へ流し、装置の指針を零に調整する装置の零点補償から始まる。その他の手法については石橋ら（日化24年会、

'71）と同様である。

(2) 細孔容積と細孔分布

賦活生成物の細孔容積およびその分布を水銀圧入法によって測定した。

使用したポロシメータは、カルロ・エルバ社（イタリア）製で、細孔径が75~75,000 Åの範囲にある細孔

の容積とその分布を求めることが可能である。

5.9 賦活工程の始業から終業まで

賦活工程においてホッパー内に準備した炭材が賦活操作を経て計量されるまでの経過は、実験 No.26 を例にとって示すと図12のようになり、各ステップは以下のごとく説明される。

- ① 原料を計量してホッパー内へ装入する。
- ② 流量調整

賦活炉内に原料を装入する際、供給管への流動化ガスの吹き上げによる原料の逆流を防ぐなど、装入作業を円滑に行なえるように水蒸気、燃料ガスおよび空気の各流量を調整し流動化ガス速度を低くする。

- ③ 原料装入

ホッパー下部のバルブを開き、賦活炉内へ原料を装入する。

- ④ 流量調整と賦活炉の昇温

原料装入後、ただちに燃焼ガス量を増加し、流動化に必要な流速を与えると共に温度上昇をはかる。このとき昇温時間を短縮させるため燃焼炉を空気過剰の状態 (O_2 4 %) で運転し、原料の燃焼熱により昇温を促進させる。

- ⑤ サイクロンダスト取り出し

第1, 第2両サイクロン下部のバルブを開き、原料装入直後に賦活炉内より飛び出した未賦活の原料粉を回収する。

- ⑥ 賦活

賦活炉流動層内温度が所定の温度に達したところで、水蒸気量を増加し流動化ガス速度を条件値に調整、賦活反応を始める。流動化ガス中の残存酸素濃度が大略ゼロになるように燃焼炉を運転し、空気量を加減して賦活炉の温度を制御する。

- ⑦ 賦活終了

所定の賦活時間を経たところで製品取り出し管のバルブを開き、賦活炉より製品受器に製品を取り出し、製品温度が200℃程度に低下するまで受器内で自然放冷する。

- ⑧ サイクロダストの取り出し

第1, 第2両サイクロン下部のバルブを開き賦活炉より飛び出した微粉状の賦活生成物を回収する。

- ⑨ 製品の取り出しと計量

冷却後、製品は計量容器 (内容20ℓ) に取り出し、ただちに計量する。

- ⑩ 作業終了

6 結果と考察

以上にのべた原料調整の方法、装置および操作方法に従って回分法による運転を37回行なった。

測定結果は逐一の考察に先立ってその全貌を表4にまとめた。

上に見るように20, 30, 50, 70および100 kg/回の炭材を使って装置の運転を行なった。20~30 kg/回の運転では、収率は比較的良好であるが、賦活生成物の収量が著しく少なく、また100 kg/回では、投入した炭材の10%が流動化ガスに伴われて飛び出してしまう望ましい状態とはいえない。従って、50~70 kg/回の炭材投入量を中心に装置の運転を行なった。

6.1 測定結果の再現性

実験は、賦活温度900℃の実験に重点をおき、875, 850℃までおよんでいるが、再現性は良好であった。その中であって、 $t_{ba}=850^\circ\text{C}$ の場合の実験No.11とNo.17 ($L_c=50\text{ cm}$, $\theta=60\text{ min}$), $t_{ba}=900^\circ\text{C}$ の場合の実験No.25, No.30およびNo.31 ($L_c=50\text{ cm}$, $\theta=60\text{ min}$), 実験No.28とNo.29 ($L_c=70\text{ cm}$, $\theta=90\text{ min}$), 実験32とNo.37 ($L_c=50\text{ cm}$, $\theta=120\text{ min}$), 実験No.26, No.27, No.34およびNo.36 ($L_c=70\text{ cm}$, $\theta=120\text{ min}$), 実験No.23とNo.35 ($L_c=100\text{ cm}$, $\theta=180\text{ min}$) の再現性はとくに満足すべきものであった。

再現性が乱れる原因のうち、賦活生成物の中から、均一な試料を得る過程に起因するものが最大であろう。製品受器に捕集された賦活生成物は、これを取り出すとき、既に製品受器内で賦活生成物が溜積していると考えられ、最も望ましいのは全量の縮分であろう。縮分の過程をゆるがせにしては再現性を論ずることの意味がうすれる。

このほか、原料の賦活用炭材を賦活炉に投入後所定の賦活温度に到達するまでの非定常状態にある時間の差が原因となる場合、装置の運転を開始して後、十分に燃焼炉、賦活炉が加熱され、見掛け上、各炉の放熱量が一定になるその前後に行なった実験では再現性が乏しいことを指摘できる。

更に、厳密には流動化ガスの流量変動、および残存酸素の濃度を中心とする組成の変動なども軽視できない因子であろう。

6.2 互換性逆円錐型流動化ガス分散板

本装置に装着した互換性逆円錐型流動化ガス分散板は期待された通りの互換性を発揮し、装置の運転を容易にした。

流動化ガス分散板の上側では、賦活用炭材が流動し、

表4 測定値一覧

データ θ L_c		60°						90°			120°						180°			240°		
		⑦-20	⑧-30								①-20	②-30					⑤-30					
20 又は 30	t_{ba}	900	850								850	875					850					
	Y_1	24.6	60.1								—	33.1					26.7					
	Y_2	17.2	41.9								—	23.1					18.6					
	MB	206	48								184	165					198					
	S	949	—								—	1139					1044					
	ρ_b	0.16	0.28								0.12	0.21					0.21					
	C·T	3.4	—								—	4.0					3.6					
50	t_{ba}	⑥ 875	⑪ 850	⑰ 850	⑳ 900	㉑ 900	㉒ 900				⑤ 850	⑬ 850	⑰ 850	㉒ 900	㉓ 900	㉔ 900	⑧ 875	⑱ 875		⑬ 875		
	Y_1	28.3	52.6	55.9	43.1	37.0	38.0				—	47.3	33.4	—	20.2	23.2	29.5	13.7		25.1		
	Y_2	19.8	36.8	39.0	30.4	25.9	26.0				—	33.2	23.4	—	14.1	16.2	20.6	9.6		17.9		
	MB	1.01	39	26	65	101	94				59	43	108	117	219	195	169	190		193		
	S	—	792	500	645	761	800				—	784	652	439	985	982	1067	837		957		
	ρ_b	0.24	0.35	0.31	0.28	0.24	0.24				0.26	0.29	0.23	0.17	0.20	0.20	0.15	0.16		0.20		
	C·T	9.7	—	—	14.0	11.0	9.8				—	36.0	13.3	4.8	2.8	3.0	6.9	2.8		2.8		
								㉕ 900	㉖ 900		⑩ 850	㉗ 900	㉘ 900	㉙ 900	㉚ 900					⑭ 850		
70	t_{ba}	850						900	900		850	900	900	900	900					850		
	Y_1	54.0						27.5	27.7		40.9	15.6	19.2	22.4	26.8					29.5		
	Y_2	37.7						19.2	19.4		28.6	11.0	13.5	15.6	18.8					20.6		
	MB	49						139	134		68	200	177	201	170					180		
	S	589						736	773		788	960	924	953	947					1006		
	ρ_b	0.34						0.25	0.25		0.25	0.22	0.20	0.19	0.21					0.25		
	C·T	—						6.1	6.4		13.3	2.8	3.4	3.2	3.4					3.4		
100	t_{ba}										㉛ 900						㉜ 850	㉝ 900	㉞ 900	㉟ 850		
	Y_1										19.8						27.5	14.8	12.6	26.9		
	Y_2										13.8						19.2	10.4	8.8	18.7		
	MB										178						70	190	163	98		
	S										907						610	1041	867	802		
	ρ_b										0.22						0.22	0.18	0.21	0.22		
	C·T										4.5						10.7	4.5	3.1	5.1		

* L_c 層高 (cm) 投入した原料量W (kg) と読む可。

その温度は900～800℃，一方，流動化ガス分散板の下側は流動化ガスの入気温度で1,000～1,100℃になっていることは既述した(5)。最高300℃という温度差が厚さ3%のSUS-32製流動化ガス分散板の上下にでき、従って、流動化ガス分散板の熱的歪みの原因となっている。

経験した時間内でこの逆円錐型の流動化ガス分散板は、上向きに約30%の凸面状を呈した。一方、賦活炉に設備した攪拌機の攪拌軸が熱的に伸び、凸面を呈した流動化ガス分散板とこの攪拌軸が接触し、ガス分散板の損傷の原因となった。

ガス分散板の熱的な歪みに対しては、リブ(rib)を取り付ける、あるいは、本装置に用いた熔接部分のある流動化ガス分散板に換えて流動化ガス分散板を鋳物

で一体ものとして製作するなど改良の余地を残している。攪拌機の要、不要についても検討を加えると上のべたようなトラブルは防止できるであろう。

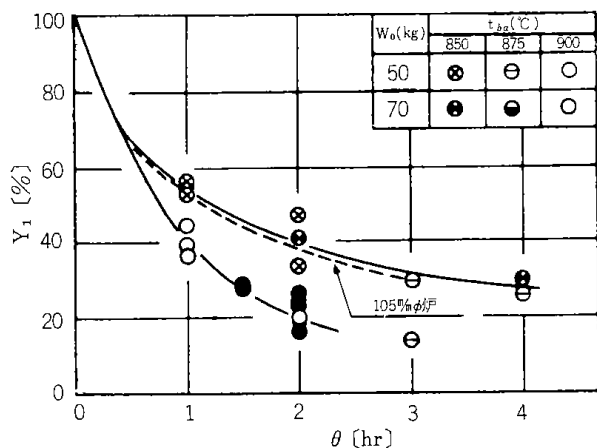
ここに使用した流動化ガス分散板で最も強調された互換性の良好なことについては、昭和46年7月21日付で特許庁に対し実用新案を申請した。

6.3 収率および炭材の飛び出し

炭材が流動化され賦活が進行するとき、賦活生成物の賦活収率 Y_1 が炭材の炉内滞留時間とともに低下するようすを図13に示した。

各層高、各賦活温度における実験とも、滞留時間が1～1.5時間を経過するまでに収率は著しく低下し、以後は緩慢な曲線を描いている。

賦活温度が900℃の場合、層高が50cm、70cmのいず

図13 Y₁ - θ

れであってもほぼ一致した収率低下の傾向を示している。賦活温度が850, 875°Cの場合は工藤ら(日化24年会, '71)が示したB₁の実験に近似した結果を得た。

大略二本の曲線群に集約して考えられるが, 850, 875°Cで賦活する場合に比べ, 賦活温度が900°Cの場合には, 賦活温度を保つために流動化ガス中の残存酸素濃度を高める操作を行なうのでこの酸素量に相当した炭材が賦活の進行に並行して消耗され, 更に900°Cという賦活温度そのものがこのような傾向をいっそう強めていると思われる。

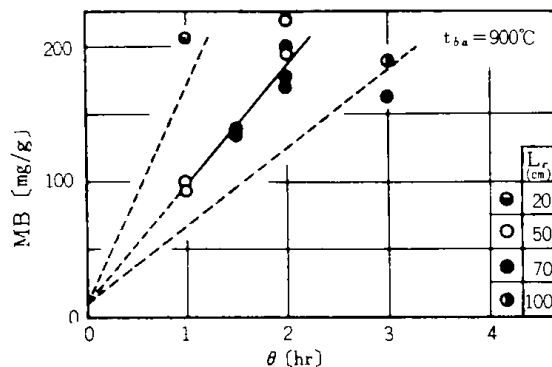
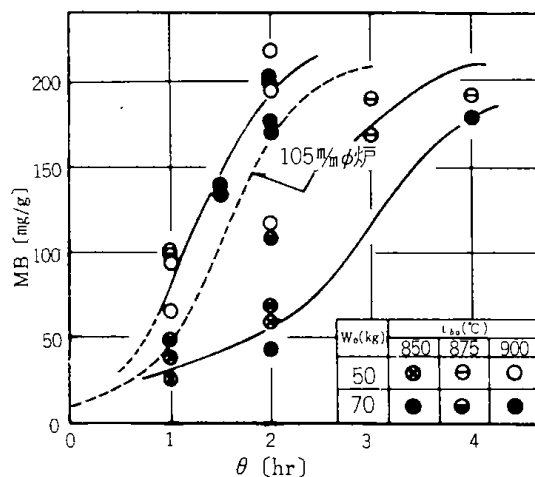
上に示した収率と滞留時間の関係は, この関係がそのまま炭材と流動化ガスとの反応率を意味するものではない。曲線は, 賦活用炭材からの賦活生成物の得率であって, この曲線よりも上の部分には, 流動化ガス中の水蒸気, 炭酸ガス, および残存酸素などによる真に反応によって失なわれた炭材と流動化ガスに同伴して系外へ飛び出した炭材の両者が含まれているからである。

流動化ガスに同伴して系外へ失なわれる炭材の量は, 流動化ガスの線速度, 炭材の投入量と炉内滞留時間の影響を強く受け, 投入した原料に対する割り合いは一概にはいえない。経験的には, 炭材の炉内投入量が多くなると比例的に飛び出し量が多くなり, 投入量が50 kg/回のとき約7%, 100kg/回のとき約10%であった。また飛び出し量と賦活温度との相関性はないものと思われる。

6.4 メチレンブルー吸着能

賦活生成物の収率あるいは収量を無視するとき炭材の投入量によらず, 換言すれば炭材の層高によらずメチレンブルー吸着能の大きな賦活生成物を取得できる。

例えば, 表4において実験No.4 (t_{ba} = 850°C, W₀ = 20kg, すなわちL_c = 20 cm, θ = 120 min) の場合は, 184 mg/g, また実験No.23 (t_{ba} = 900°C, W₀ = 100kg,

図14 MB - θ 図15 MB - θ

すなわちL_c = 100 cm, θ = 180 min) の場合は, 190 mg/g のメチレンブルー吸着能を示している。

炭材の投入量を色々に変えて, すなわち炭材の層高が賦活の過程にどのように影響するかを賦活温度が900°Cの場合を例にとりて示すと図14のようになる。もちろん各層高におけるメチレンブルー吸着能は滞留時間に対し直線的な関係があるわけではないが, 簡単のために直線を引くと, 層高の低い場合ほど, すなわち炭材の投入量が少ない場合ほど, 短い滞留時間で大きなメチレンブルー吸着能を示す賦活生成物が得られることがわかる。しかしながら, 前にも述べたように, 炭材の投入量が少ないほど, 賦活生成物の収率ではなく, 絶対的な収量の低下を伴うために装置に最適な投入量が存在することは論をまたない。

図15には, 炭材の投入量が50, 70kg/回の場合について各賦活温度におけるメチレンブルー吸着能の経時変化を示した。

賦活温度が炭材のメチレンブルー吸着能の発達に大きく影響している。比較した賦活温度範囲では, 900°Cにおける賦活がメチレンブルー吸着能の発達に最も効果的であり, 得られた曲線は工藤ら(日化24年会,

'71) が示した B_1 の実験結果に近似している。

賦活温度が800, 850℃の場合には, 200 mg/g近傍のメチレンブルー吸着能を示すような賦活生成物を得るには炭材は3~4時間の炉内滞留時間を要することがわかる。

6.5 内部表面積

炭材の賦活が進行するとき, 炭材の内部表面積が発達して大きくなる。しかしながら, 炭材が水蒸気などの高温の酸化性に富んだ賦活ガスに接触し, 一般に有限であるか接触時間が経過するとその間に内部表面積が発達する, すなわち賦活が進行すると考えることのほうが当を得ているであろう。その結果, 前項Dでのべたようなメチレンブルー吸着能などが炭材に賦与されることになる。

測定結果を図16に示す。賦活温度が相異なる場合, 炭材が各賦活温度において同程度の比表面積の発達をみるためには, 炭材の炉内滞留時間を考慮する必要がある。すなわち, 賦活生成物により大きな比表面積を期待するときには, 賦活温度が低い場合ほど炭材の炉内滞留時間を延長しなければならない。仮りに, 賦活生成物に900 m^2/g の比表面積を期待するとき, 賦活温度が900℃の場合の滞留時間は約120 min, 850℃の場合

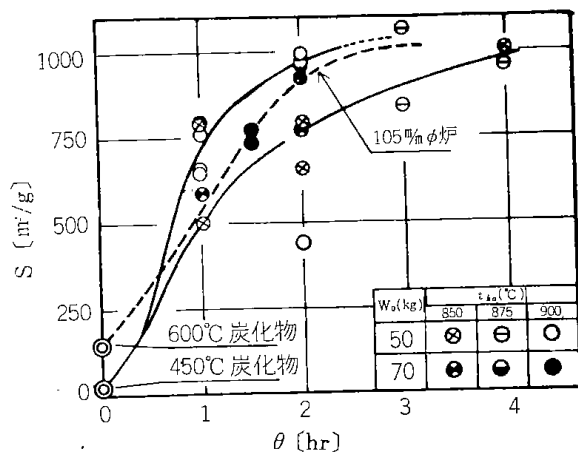


図16 $S-\theta$

の滞留時間は約240 minを要することを図は示している。

工藤ら(日化会24年会, '71)の基礎試験 B_1 の結果は, 本装置の賦活温度900℃の場合とよい一致を示している。賦活温度が900℃の場合, メチレンブルー吸着能, 内部表面積はともに基礎試験 B_1 の結果とよく符合することを上で見てきたが, ここで賦活用炭材の調整温度を考慮する必要がある。

基礎試験 B_1 では, 賦活用炭材を600℃で調整し,

本装置の場合の炭材は, 450℃で調整して得られたものであること, 従って, 前者のほうが炭材の揮発分含有率が低く, 賦活過程では逆に高い収率を示すことは図13で比較したとおりである。

ほかにも考慮すべき因子はあるが, 簡単のためにメチレンブルー吸着能および内部表面積の二因子に限定して, 賦活生成物の収率とその性能から賦活装置の生産性を次のように考える。

原料の石炭を炭化して得た賦活用炭材は, その炭化温度によらずほぼ同程度の性能を有する賦活生成物を与える。本装置の場合の炭材は, 450℃で石炭を炭化したもので基礎試験 B_1 の場合の炭材に比べ揮発分は $14.17(=28.93-14.76)\%$ が多い。

このように揮発分含有率の高い炭材を賦活炉に投入すれば, 残留揮発分14.17%のほぼ全量は, 賦活生成物として留ることなくガス化して系外に出てしまうこと, 更に, 収率はより高い温度で調整した炭材を賦活した場合よりも低くなることはから容易に察知できる。

従って, 賦活生成物の性能に望ましくない影響が認められない温度範囲であれば, 原料石炭の炭化温度はより高いことが賦活炉の生産性の向上に益するものと考えられる。

6.6 嵩密度

嵩密度の測定は, 個人誤差, 測定誤差およびサンプリング誤差の影響を受け易い。

工場現場では, 賦活生成物の性能を簡便な方法で推定する必要があり, 測定は毎回繰り返して行ない, 各回の平均値は表8に一括して示したがその中炭材の投入量が50, 70kgの場合を図17にまとめた。

嵩密度は, 賦活温度によらず滞留時間とともに単調に小さくなるが, 賦活温度が875, 900℃の場合は, 炭材の滞留時間60 minでおよそ0.24 g/cm^3 , 120 minで

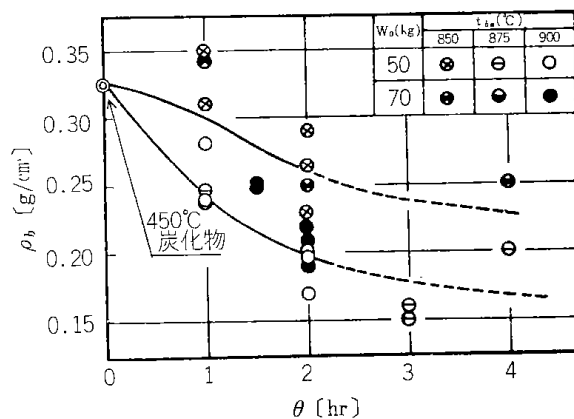


図17 $\rho_b-\theta$

0.20g/cm, 180 minでは0.18g/cm程度の測定値を得た。

賦活温度が850°Cの場合は、図13, 15, 16でも見てきたように、炭材の賦活が進行していないことから、嵩密度にも賦活温度が875, 900°Cの場合に比較して大きな変化はみられない。

工場現場で測定された嵩比重の値からメチレンブルー吸着能、内部表面積等の値を推定できるなら工場における作業もより円滑に進められるのであるが、いずれの賦活温度によって得られる賦活生成物も、嵩密度は炭材の0.32g/cm³からおよそ0.20g/cm³へと小さくなるがその変動幅もまた小さく、かつ各測定点に含まれる誤差が無視できないことから、充分に信頼のおけるデータは得られない。しかしながら、嵩密度を測定してその値が0.20g/cm³近傍にあって、かつ炭材の賦活温度が850~900°C、炉内滞留時間が2~3時間の場合には、活性炭として可成りの性能を有する賦活生成物が得られたものと推定することは可能であろう。

6.7 カラム試験

6.4では賦活生成物のJIS法に準じた方法(簡単のために「北開試法」と呼ぶ)によるメチレンブルー吸着能について測定結果を考察した。

本項では、賦活生成物の実用化を意図した充填層におけるメチレンブルー吸着能についてのべる。

いずれの方法による測定値も表4にまとめてあるが、炭材の賦活条件に関係なく実測した各点を片対数座標系にプロットすると図18のように良い直線性を示し、北開試法による測定からカラム試験の結果を、また逆にカラム試験を行なって北開試法による結果を予測できるようになった。

すなわち、この関係を数式化すると

$$y = (0.035)e^{0.01142x}$$

但し、y カラム試験による値 [ℓ/g]

x 北開試法による値 [mg/g]

を得る。

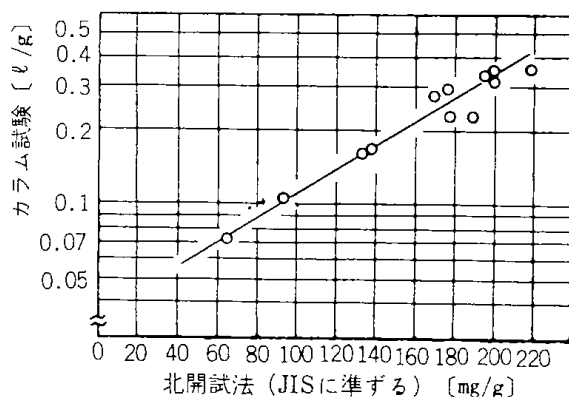


図18 カラム試験と北開試法の比較

6.8 細孔容積とその分布

原料の砂川炭、450°C炭化物および賦活生成物としては、メチレンブルー吸着178 mg/g、内部表面積907 m²/gを示した実験No.33 (表8参照)について実測した結果を示す。なお比較参考のために、原料が石炭系といわれ、実測したところメチレンブルー吸着能208 mg/g、内部表面積1,000 m²/gを示した市販の活性炭についても測定を行なった。

測定の結果は次のようであった。すなわち、

砂川炭	0.03 cm ³ /g
賦活用炭材	0.23 cm ³ /g
賦活生成物	0.69 cm ³ /g
市販活性炭	0.45 cm ³ /g

であった。

細孔容積を水銀圧入法で求める場合、試料は測定の終了時にもはじめのままの状態を保っていること、加圧された水銀によって碎けないことが必要条件である。

市販の活性炭を除く3種の試料は、定性的な表現ではあるが脆弱で、測定中に水銀の圧力に耐えかねて碎けることがあるらしく、測定を中断し再度試行することがあった。

本法による細孔容積の測定に仮りに上にのべたような望ましくない状態があったとしてもその程度は軽微なものであり、かつ3種の試料間では同程度に起こるものとして測定を行ない、図19のように細孔分布曲線を求めた。

原料の石炭が炭化、賦活される過程を通じて細孔が発達して行くようすがうかがわれる。原料石炭とその炭化物では、700 Å以下の細孔はほぼ同量であり、石炭が炭化されると急激に700 Å以上の細孔の発達が促されること、賦活生成物に至っては細孔が一様に発達していることがわかる。

実験No.33の賦活生成物を市販の活性炭と比較してみると、1,000 Åよりも小さな細孔の発達は市販の活性炭で顕著であり、1,000 Åよりも大きな細孔の発達は、逆に砂川炭を原料とする実験No.33のほうがまさっていた。以上の細孔容積、細孔分布の測定から判断して、市販の活性炭と比較すると砂川炭を原料とする賦活生成物では粗大な細孔の多いことがわかる。

一般に、吸着材では各種の吸着試験が行なわれるが、被吸着質の粒子径がその吸着材の細孔分布に適當であり、かつそのような細孔の容積の総和の大きいことが吸着材の被吸着質に対する吸着能を大きくする。従って、賦活生成物の用途に応じた細孔容積および細孔分布をもつように炭材を賦活することが望ましいといえる。

7 工業化への展望

7.1 装置規模と生産量

本装置における一連の試験研究の結果から、工業用実装置への展望を、主として経済性の立場に立って簡単に触れることにする。

今一度石炭を出発原料とする本報告における活性炭製造工程図を示せば図20のようになる。

工程は、(1)原料の調整、(2)炭化、(3)賦活および(4)運搬・貯蔵の4工程に大別でき、各工程につき以下にのべる。

(1) 原料の調整

選炭機を経た原料石炭は、①原料ホッパーに貯蔵され、逐次⑭熱風炉を用いた②乾燥機によって湿分が4%以下になるまで乾燥される。乾燥の工程を経た原料石炭は、③篩によって0.5~2.0mmに粒度を調整し、2.0mm以上の粒径の原料石炭は④粉砕機にかけ、原料石炭の全量が2.0mm以下になるまで粉砕と篩分の工程を繰り返す。

粒度を調整した原料は、⑤炭化原料ポケットに貯えられるが、①~⑤の各工程の装置規模は、炭化炉および賦活炉の生産性から逆算し決定される。

(2) 炭化工程

原料は、⑤炭化原料ポケットから⑥サービスホッパーに入り、⑦自然式攪拌流動炭化炉により連続的に炭化され、⑧チャーホッパーを経て⑨チャーポケットに貯蔵される。すなわち、賦活用炭材が準備されたことになる。

500mmφ連続炭化炉では、約200 kg/hrの原料が処理でき、賦活用炭材は140~150 kg/hr、すなわち収率は

70~75%である。この炭化炉の塔径を600mmφあるのは700mmφとすれば、賦活用炭材の生産量は、500mmφ連続炭化炉の1.4~2.0倍になることが試算される。

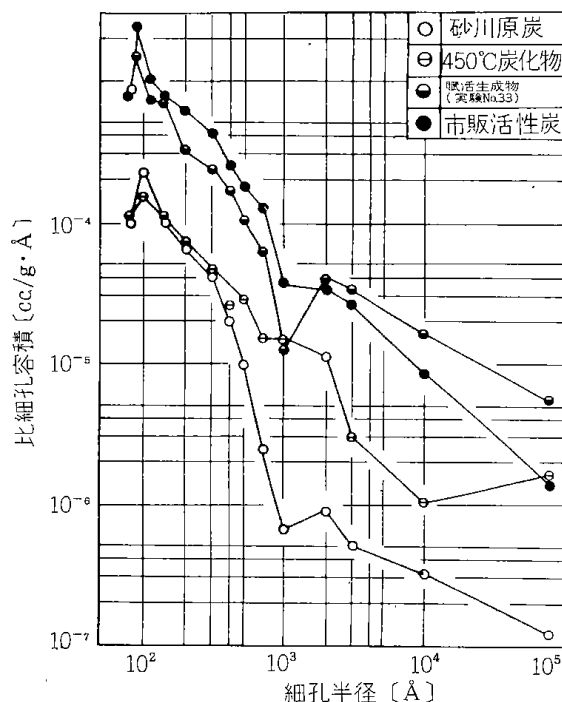


図19 細孔分布

(3) 賦活工程

炭材の賦活は、回分法によってなされる。⑨チャーポケット内の賦活用炭材は、⑩サービスホッパーに所定量ずつ移され、⑪賦活炉に供給され高温の⑮賦活用流動化ガスによって賦活を受け、⑫活性炭ホッパーに捕集される。

630mmφ流動賦活炉の場合、炭材の処理能力は30 kg/hrであり、賦活生成物の収量は約6 kg/hrであった(収

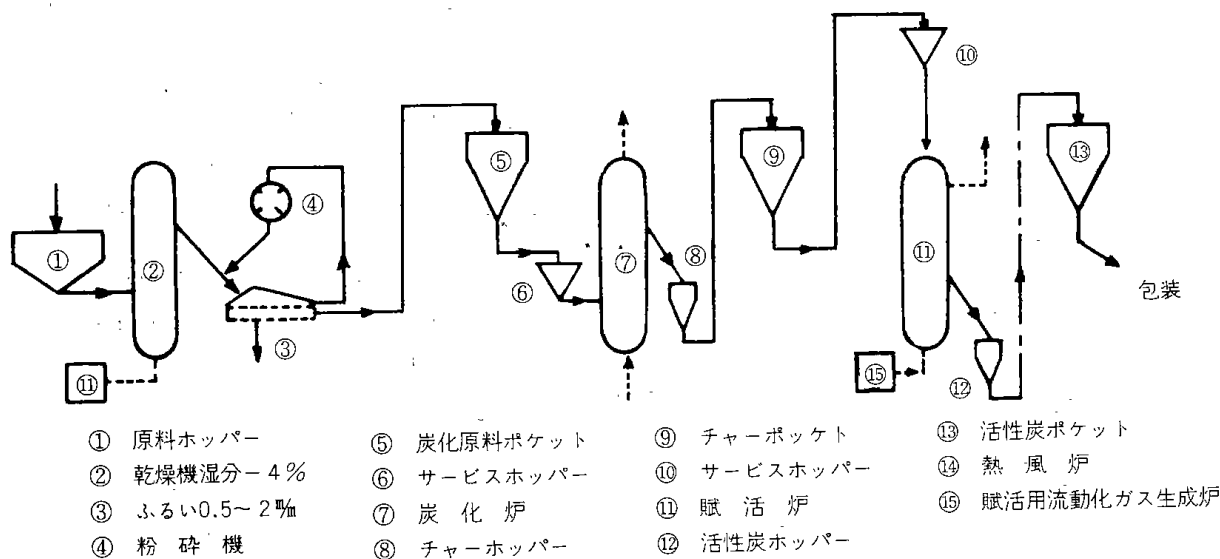


図20 活性炭製造工程図

率は約20%)。すなわち、処理能力は約96.3 kg/hr・m²、生成能力は約19.2 kg/hr・m²であって、これよりD_T=1,000 ㎥φ (T_T=0.785m²)、D_T=1,300 ㎥φ (A_T=1,326m²)、D_T=2,000 ㎥φ (A_T=3,140m²)の賦活炉を想定すると、炭材の処理能力と生成能力は、

$$D_T=1,000 \text{ ㎥}\phi \text{ の場合, } F=75.6 \text{ kg/hr,}$$

$$W=15.1 \text{ kg/hr,}$$

$$D_T=1,300 \text{ ㎥}\phi \text{ の場合, } F=127.7 \text{ kg/hr,}$$

$$W=25.4 \text{ kg/hr,}$$

$$D_T=2,000 \text{ ㎥}\phi \text{ の場合, } F=302.4 \text{ kg/hr,}$$

$$W=60.4 \text{ kg/hr,}$$

と推算でき、賦活炉の能力は炉の断面積によって飛躍的に増大することが予測される。

(4) 運搬・貯蔵・包装

⑫活性炭ホッパーに受けた賦活生成物は、冷却後、⑬活性炭ポケットに貯蔵し、運搬・貯蔵・包装などを待つ。

本項のみでなく、ベルトコンベヤー、リフトなどの運搬機械、ホッパーあるいはポケットなどの容量もプラントの生産性向上に密接な関係をもち容量の大きなことが望ましいが、設備費が著しく高くなることは各工程に共通した一般的なことである。

7.2 630 ㎥φ 流動炉の工業化とコスト

本項では、630 ㎥φ 流動炉によって工場生産を始めた場合の諸経費とこれから求められる生産コストを概数で示すことにする。

(1) 生産設備および生産量

炭化炉	500 ㎥φ	1 基
賦活炉	630 ㎥φ	5 基
生産量	賦活炉の生産能力	6 kg/hr・基
操業時間		24hr/日
月当り操業日数		25日/月
稼働率		0.9

従って、

$$(6 \times 5)(24)(25)(0.9) \approx 15 \text{ ton/月}$$

(2) 設備費

原料調整費	5,000 (単位, 千円)
炭化設備費	4,000
賦活設備費	20,000
計装費	5,000
土工工事費	11,000
付属設備費	5,000
合計	50,000 (概算見込み数)

(3) コスト計算

	月当り	トン当り
	(単位, 千円)	(単位, 円)
(a) 原材料費		
石炭	5,000円×100t/月	500 33,400
ガス		68 4,500
包装費		60 4,000
小計		628 41,900
(b) 労務費		
職員	210,000円/人×1人	210 14,000
工員	140,000円/人×9人	1,260 84,000
小計		1,470 98,000
(c) 諸経費		
修理費	設備費×3%/年	125 8,300
電力費		75 5,000
減価償却費		586 39,000
	(10%残存平均6.4年定額)	
その他		100 6,700
小計		886 59,000
合計 (a)+(b)+(c)		2,984 198,900

C 2,000 ㎥φ 賦活炉を想定した場合のコスト

(1) 主要設備と工場設計

乾燥機	500 ㎥φ×1,500 ㎥
炭化炉	700 ㎥φ×2,000 ㎥
賦活炉	2,000 ㎥φ×2,000 ㎥
生産量	賦活炉の処理能力 715 kg/回・基
熱処理時間	160 min
従って、	268 kg/hr・基
操業時間	24hr/日
月間操業日数	25日/月

① Y₁=30%の場合

主賦活製品は、

$$268 \text{ kg/hr} \cdot \text{基} \times 0.30 = 80.5 \text{ kg/hr} \cdot \text{基} = 48.3 \text{ t/月} \cdot \text{基}$$

副製品(サイクロンダスト)を主賦活製品の約20%(仕込み量の約6%)と見て、

$$48.3 \text{ t/月} \cdot \text{基} \times 0.20 = 9.7 \text{ t/月} \cdot \text{基}$$

副製品の商品価値を主賦活製品の約50%と見て、

$$9.7 \text{ t/月} \cdot \text{基} \times 0.50 = 4.8 \text{ t/月} \cdot \text{基}$$

従って、月間生産量は、

$$48.3 + 4.8 = 53.1 \text{ t/月} \cdot \text{基}$$

既存の試験結果からメチレンブルー吸着能160~180 mg/gの製品、約50 t/月・基の生産が見込まれる。

(2) Y₁=22%の場合

主賦活製品は、

268 kg/hr・基

$268 \text{ kg/hr} \cdot \text{基} \times 0.22 = 59.0 \text{ kg/hr} \cdot \text{基} = 35.4 \text{ t/月} \cdot \text{基}$

副製品を主賦活製品の約30%（仕込み量の約7%）と見て、

$35.4 \text{ t/月} \cdot \text{基} \times 0.30 = 10.6 \text{ t/月} \cdot \text{基}$

副製品の商品価値を主賦活製品の約60%と見て、

$10.6 \text{ t/月} \cdot \text{基} \times 0.60 = 6.4 \text{ t/月} \cdot \text{基}$

従って、月間生産量は、

$35.4 + 6.4 = 41.8 \text{ t/月} \cdot \text{基}$

既存の試験結果からメチレンブルー吸着能180～200 mg/gの製品、約40t/月・基の生産が見込まれる。

(2) 製造工程図および工場設備配置図

2,000%φ賦活炉を設置する場合の製造工程図および工場設備配置図を図21および図22に掲げる。

表5 年間経費と生産原価

固定費（千円） 変動費（千円）

原 材 料		
石	炭	13,680
包	材	1,200
計		14,880
労 務 費		
職	員	1,680
工員（男）		6,198
工員（女）		1,790
計		7,988
経 費		
修	繕	3,990
ガス、電力、蒸気		3,600
減価償却		6,050
固定資産税		479
保	険	105
借	地	91
一般管理費		342
計		7,067
金 利		
利	息	5,244
合	計	13,991
生 産 原 価		30,458円
		92,602円
		74,080円

(3) 設備費と生産コスト

① 設備費

土	地	—	（借地）	（単位 千円）
建	屋	17,450		
整	地	1,452		
原	炭	6,531		
乾	燥	5,909		
篩・粉	砕	4,667		
炭	化	7,720		
賦	活	11,073		
分	析	2,198		
合 計		57,000		

② 年間経費と生産原価

諸経費中労務費は、固定費および変動費の立場から職員については固定費、工員については変動費に仕訳すると表5が得られ、これより操業度とコストの関係は図23のごとくなる。

また、賦活炉を2基、4基とした場合について同様の計算を行えば生産量とコストの関係は図24のようになる。

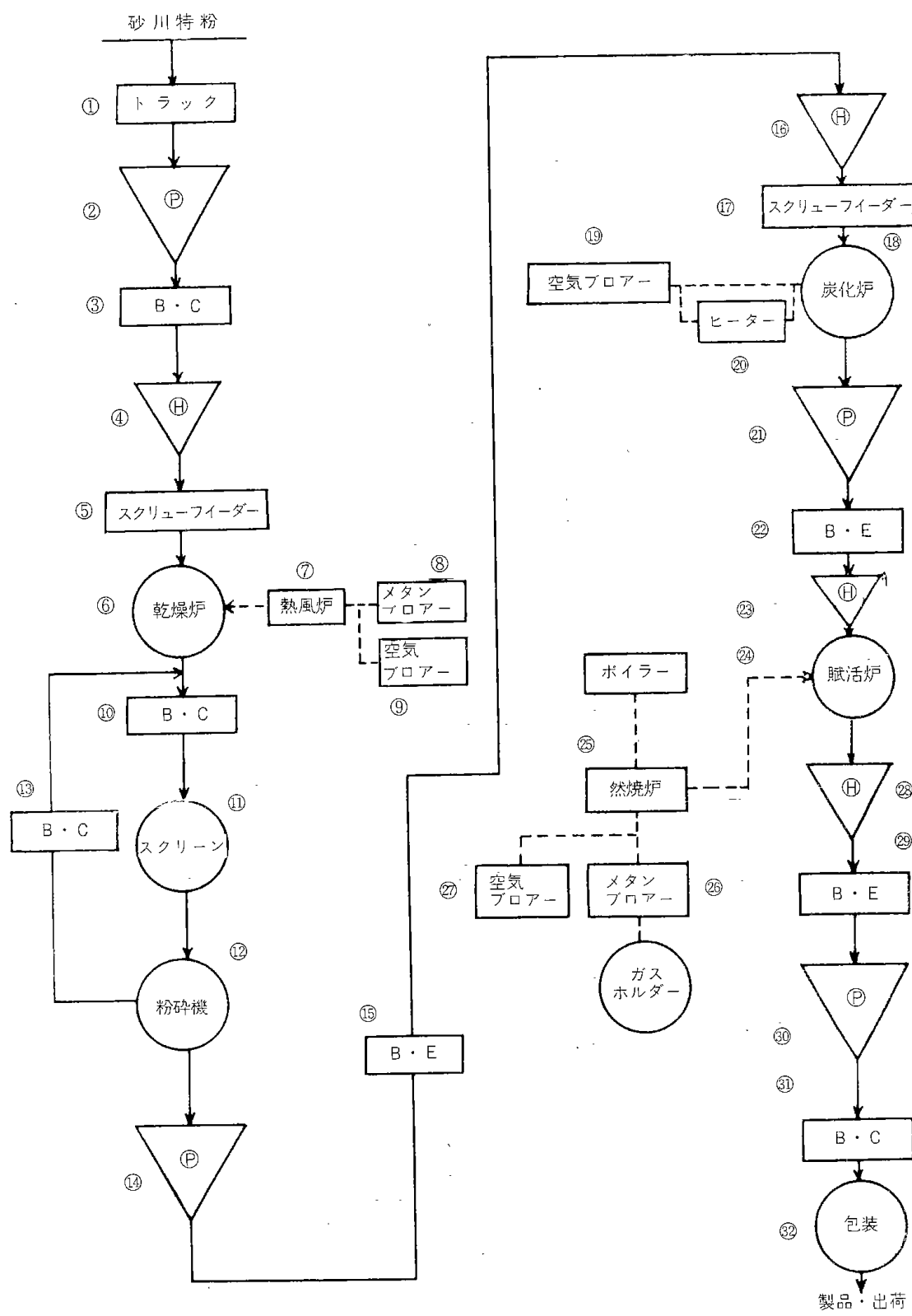


図21 活性炭製造工程図

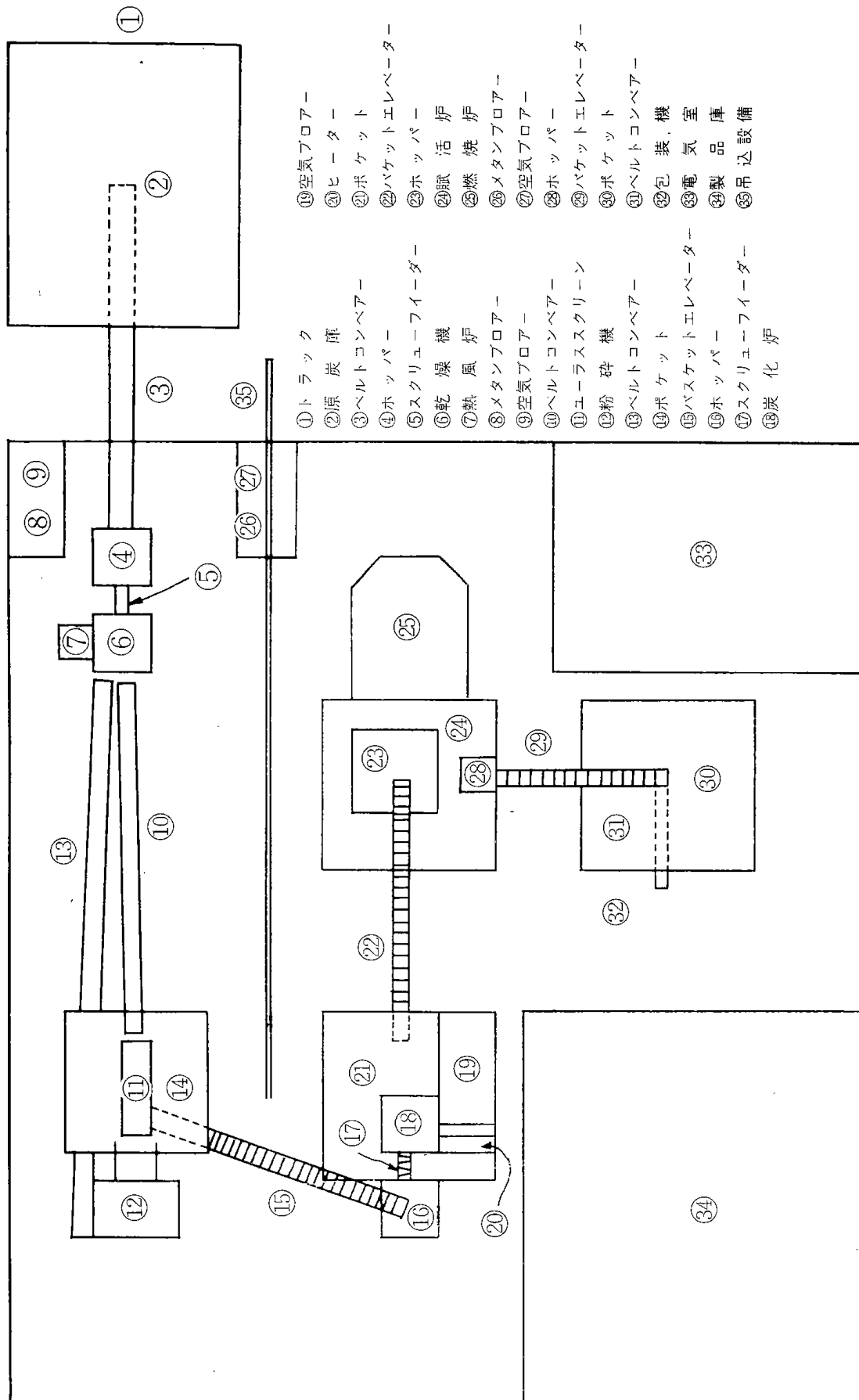


図22 活性炭製造工場設備配置図

番号	名 称	備 考
1	ト ラ ッ ク	
2	ポ ケ ッ ト	50m ³
3	ベルトコンベアー	350W～1KW, 5～10t/hr, 実負荷0.5t/hr
4	ホ ッ パ ー	1.3m ³
5	スクリーフイーダー	給炭用0.5t/hr
6	乾 燥 機	流動層型500 ϕ ×1,500 ϕ
7	熱 風 炉	1×10 ⁵ kcal/hr
8	メタンブローア	0.3m ³ /min, 2,000 ϕ aq, 2.5KW
9	空 気 ブローア	15m ³ /min, 2,000 ϕ aq, 11KW
10	ベルトコンベアー	
11	ス ク リ ー ン	ユーラススクリーン, 2 ϕ 網
12	粉 碎 機	3.7KW
13	ベルトコンベアー	
14	ポ ケ ッ ト	15m ³
15	バケットエレベーター	300kg/hr
16	ホ ッ パ ー	
17	スクリーフイーダー	V.Sモーター付, 400kg/hr
18	炭 化 炉	700 ϕ ×2,000 ϕ
19	空 気 ブローア	1.m ³ /min, 2,000 ϕ aq, 11KW
20	ヒ ー タ ー	10KW
21	ポ ケ ッ ト	20 m ³
22	バケットエレベーター	3.7KW
23	ホ ッ パ ー	3 m ³
24	賦 活 炉	2,000 ϕ ×2,000 ϕ , 270kg/hr
25	燃 焼 炉	6×10 ⁵ kcal/hr
26	メタンブローア	2 m ³ /min, 2,000 ϕ aq, 2.5KW
27	空 気 ブローア	15m ³ /min, 2,000 ϕ aq, 11KW
28	ホ ッ パ ー	1.3m ³
29	バケットエレベーター	
30	ベルトッ ト	10m ³
31	ベルトコンベアー	
32	包 装 機	

7.4 工程の安全性

(1) 保 安

貯蔵中の石炭は、湿分や貯蔵場所の通気など外的な要因によって自然発火の可能性を包含している。蓄熱の状況を的確に把握して状況に応じた処置をとるべきである。

原料石炭の乾燥機、熱風発生用の各種燃焼炉における燃料ガス、乾燥廃ガス、あるいは賦活炉における賦活廃ガスなどの漏洩による事故、高熱作業に伴う現場

作業員の火傷、あるいは機械的、電気的な事故に対する未然の対策が充分でなければならぬ。

本報告の場合は各工程とも連続10日以上運転実績があり、その安全性は確かめられているけれども、安全性生産に先行してこそ装置の運転も円滑に進むのであって、保安上の設備はよりいっそう充実したものにすべく鋭意努力すべきであり、かつ現場担当者の機械装置の操作の練達と併行して安全教育の徹底をはかる必要もある。

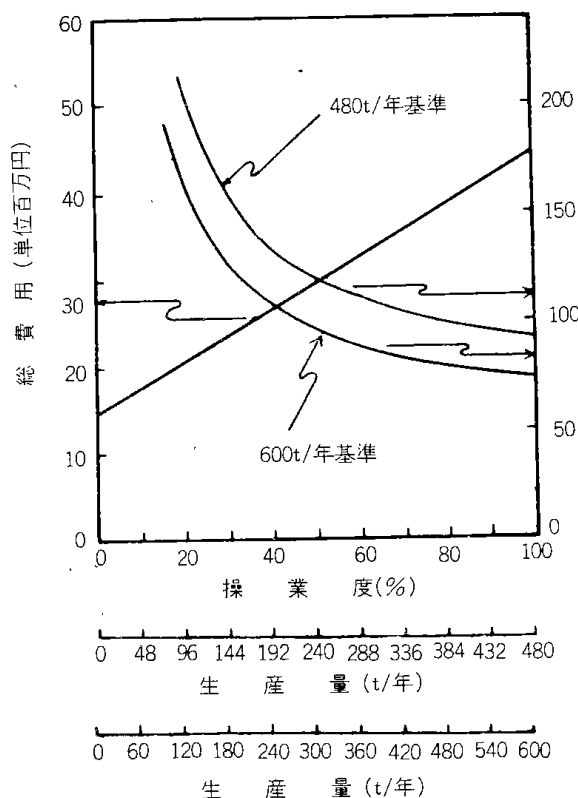


図23 操業度と生産原価

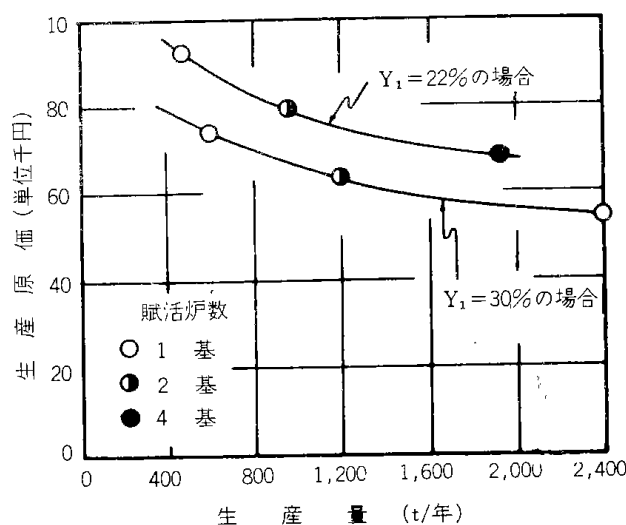


図24 生産量と生産原価

(2) 公害防止

活性炭の製造では、粉塵による公害、各種の廃ガスに起因した大気汚染などを予防しなければならない。

原料石炭の調整過程では、粉碎機から出る粉塵、乾燥機から出る粉塵、炭化炉および賦活炉から流動化ガスに同伴して出る粉塵、その他原料や製品の運搬、包装などの工程で出る粉塵など、粉塵の発生状態に即応した方法で防除しなければならず例えば流動化ガスに同伴して逸散する粉塵はサイクロンで除くなどが常法であるが、場合によっては電気集塵も考えられよう。

炭化炉あるいは賦活炉の排出ガスは、燃料としても利用できる高濃度の可燃性ガスを含んでいるので、補助バーナを設置して燃焼するなどして有害な汚染源を完全に除去する必要がある。そして場合によっては、炭化炉および賦活炉の排ガスは、原料石炭の乾燥用熱源とするなど廃熱の有効利用が考えられるでしょう。

いずれにしても活性炭製造工場の労働衛生の向上を出発点として、広く社会環境の保全に努めるべく意を注ぐことを痛感する。

8 結 言

今後の研究に待たれる課題も少なくないが、本報告を以下のように要約する。

(1) 630mmφ流動炉は、ほぼ設計図通りに建造され、部分的に小さな改造を要したが、運転操作は容易であった。ことに互換性逆円錐型流動化ガス分散板は予想通りの効果を発揮し、充分満足できる結果を得た。

(2) 630mmφ流動炉による各条件下の試験とも再現性がよく、特に賦活温度が900℃の場合、105mmφ流動炉による基礎試験の結果に近似した結果を得た。

(3) 原料石炭の炭化温度、炭材の賦活温度それぞれに適当した温度領域があるが、炭化過程は賦活過程からの制約を受け、更に賦活過程とともに活性炭の製造に関する経済的諸要因によって制約されるので、各過程の処理温度はそれらの総合的な見地から決定すべきこと。

(4) 活性炭の製造は、高熱工業であるから、炉の熱的な伸縮あるいは炉材の熱的な疲労には慎重を期すべきであり、装置のスケール・アップに際しては十分な検討が必要なこと。

(5) 賦活生成物は比較的脆弱である。従って、各ステップにおける炭材の焼成方法を検討し、賦活生成物の実用性を考慮した装置に改造すべきこと。

(6) 連続法によって炭材を賦活するには、炭材の流動化に必要な機械的な炉内滞留時間と炭材の賦活に際して化学反応の進行とそれに伴う炭材の吸着能の発達に必要な炭材の炉内滞留時間が近似するように賦活用炭材を製造しかつこの炭材を賦活すること。

(7) 基礎試験から630mmφ流動炉へのスケールアップでは経験的要素が少なくなかったが、装置のスケールアップを進めるには、装置の幾何的な相似とともに熱的な相似が必要であること。

(8) 630mmφ流動炉による賦活生成物の工場原価はトン当たりおよそ20万円と試算された。人件費、原料石

炭の乾燥等にかかる経費が占める割合がことのほか大きい。装置と建設では、ホッパーあるいはポケットなどの設備費用も決して無視できないことがわかった。

(9) 原料の乾燥工程、炭化炉あるいは賦活炉における事故防止、賦活炉の漏気防止など工場の安全管理には十分な配慮が必要なこと。

(10) 基礎試験から出発し630%φ流動炉による中間試験を終わった段階では、蓄積された実験データとデータとはならない数多くの経験から工業用装置への展望をもつことができたこと。

〔謝 辞〕

多年に渡る基礎研究の末に、三井鉱山株式会社砂川鉱業所において中間試験を行ない、その成果をまとめることができ喜びに耐えません。

この報告が、試験結果の単なる記録にとどまることなく、既存の技術の工業化に向けて研究を更に一歩進めるためのよすがともなればと念じつつ執筆しました。

同鉱業所のご援助に心から感謝の意を表するものです。査読を快諾して下さいました吉田第一部長には、ここに御名を記しお礼申し上げます。

記 事

1. 工藤、細田、本間、三井、奈良、佐々木、辰元、小松
「石炭を原料とする活性炭の製造試験」
日本化学会26年会 (S 47. 4)
2. 三井鉱山(株)共同研究
S 46. 2. 15～ S 46. 3. 31
三井鉱山(株)共同研究
S 46. 6. 1～ S 46. 7. 31
3. 共同研究報告書
「流動化法による活性炭の製造装置に関する研究」
(S 47. 3)

附 記

附一 概要630%φ流動炉運転日誌

45. 12. 28 設計図面等詳細確認 (於北開試)
46. 2. 2 砂川鉱業所工場視察
工場基礎工事、装置の組み立て開始
3. 16 北開試研究担当員砂川鉱業所到着
3. 18 燃焼炉の温射開始
3. 22 流動化ガス導管取り付け
3. 25 流動化ガス分散板交換操作テスト
3. 26 流動化ガス分散板閉塞原因の究明

4. 13 技師長と運転計画打ち合せ
4. 15 燃焼炉バーナ点火
4. 16 実験No. 1, 実験No. 2
4. 19 燃焼炉の補修・改修
4. 20 実験No. 3, 実験No. 4, 実験No. 5
4. 21 実験No. 6
4. 22 AM 8° 00′ 運転再開するも目皿抵抗が大きく運転の継続不能
4. 23 攪拌機攪拌羽根改修
4. 24 実験No. 6, 実験No. 7, 実験No. 8
4. 25 実験No. 9, 実験No. 10, 実験No. 11
技師長と運転計画打ち合せ
4. 26 実験No. 12, 実験No. 13
4. 27 燃焼炉内壁温度の測定
燃焼炉, 賦活炉表面温度の測定
実験No. 14, 実験No. 15
4. 28 実験No. 16, 実験No. 17, 実験No. 18
5. 17 空気系, メタン系配管改良工事
連続法による賦活炉の運転計画立案
同上資料発注
5. 18 メチレンブルー通液試験装置組み立て
5. 19 流動化ガス中残存酸素連続測定可能となる
5. 20 攪拌機に異常—攪拌軸の吊り上げ
目皿圧に異常—流動化ガス分散板開孔率
検討
5. 21 実験No. 19
5. 24 流動化ガス分散板の改良, 交換を検討
実験No. 20, 実験No. 21
5. 25 実験No. 22
5. 26 実験No. 23
5. 27 流動化ガス分散板交換
5. 28 同上ガス分散板目皿抵抗実測
5. 29 実験No. 24, 実験No. 25
5. 31 実験No. 26, 実験No. 27
6. 1 実験No. 28, 実験No. 29, 実験No. 30, 実験No. 31
6. 2 実験No. 32, 実験No. 33, 実験No. 34
6. 3 実験No. 35, 実験No. 36, 実験No. 37
6. 4 連続式賦活炉へ改良工事
6. 8 燃焼炉, 賦活炉点検整備
6. 10 賦活原料供給実能力測定
バーナ点火, 炉の昇温再開
6. 11 流動層形成のため賦活原料供給開始
6. 12 連続運転

- 6. 13 連続運転
蒸気、電気の緊急停止—運転休止
- 6. 19 連続賦活法の再検討（於北開試）
- 6. 22 溢流管の位置変更
- 6. 23 連続運転再開
- 6. 24 連続運転
- 6. 25 連続運転

附一 2 今後の課題

既に折りある毎に触れてきたことではあるけれども、今一度後日の参考のためにまとめておきたい。

(1) 賦活生成物の性状に流動化ガスの線速度は影響するであろうか？

この設問はあくまでも炭材の最小流動化速度よりも大きなガス速度を問題にしているのである。

仮りに最小流動化速度以下の速度を炭材に与えたとすれば、炭材の流動化状態は非定常であり、固体粒子の混合あるいは気・固両相間の接触に影響があることは想像に難くない。

一方、最小流動化速度よりも著しく大きな速度を炭材に与えたとすれば、炭材の流動化は完全とはいえず、やがて稀薄流動層を形成するに至り、気体に同伴されてサイクロンなどの集塵装置への逸散が激しくなる。また固体粒子相互の衝突頻度も急激に高まり、粒子は摩耗してよいよ生成物の得率低下の原因ともなる。

ガスの線速度が大きくなることは、一般に伝熱境界膜が薄くなり、かつ物質移動が容易となって伝熱効率および反応率の向上を促すとされているけれども、賦活反応のように反応の進行が緩慢と思われる場合には、著しく線速度を大きくすることは、ブローア類の動力費およびその線速度に見合った燃料費を大きくし得策とはいえない。

要約すれば、工業用実装置では固体粒子の混合状態、反応状態、動力費、燃料費などを総合的に判断して、最小流動化速度よりも小さくはない流動化ガスの線速度を決定することが望ましく思われる。

(2) 最適炭化温度はあるだろうか？

結論から言って、最適炭化温度は許容される温度幅をもっているけれども考えられることである。

簡単のために石炭を原料とする活性炭製造を考える。石炭は炭化の過程で熱的な分解・重合・縮合などの複雑な化学的・物理的変化を伴いながらその揮発分をガス状物質として放出しコークス化する。

しかしながら、石炭が完全にコークス化してしまっ

て既に将来活性炭となり得るような化学的・物理的な素地を与えておく必要があり、このことは逆に、どの程度の残留揮発分を炭化の過程で残すかを意味し、従ってそのような素地を石炭の炭化物に与えるような炭化温度あるいは許容温度領域の存在を意味するものといえる。

(3) 最適賦活温度はあるだろうか？

経験的なデータから最終製品の得率や経済性までを含めた総合的な判断に立って理想的な賦活用炭材ができるのであれば、果して最適賦活温度が存在するかの間には、考えられるといって過言ではないと思う。

経験した範囲では、一般に賦活温度が高いほど炭材の炉内滞留時間を短縮できたのであるが、本論において既述したように、何を賦活用炭材の出発原料としたかによって賦活温度を決定する必要がある。例えば、鋸屑などの木質系の原料を使った場合には、賦活温度が高いほど短時間にして吸着能の優れた活性炭が得られるが、装置を安定した状態で操作するためには、炭材に許容される炉内滞留時間の領域が狭く、滞留時間の多少の延長が見込まれても安定した工場作業の期待できる賦活温度を定めることが得策であろう。

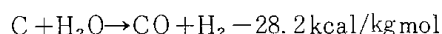
(4) 賦活反応の進行を水蒸気濃度のみで論じ得るか？

炭材の賦活には酸化性のガスが使われ、本報告の場合、水蒸気賦活といいながら、流動化ガス中には炭酸ガスが10%程度、残存酸素も数%含まれている。

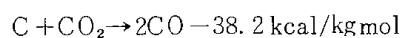
ただその絶対的濃度から水蒸気賦活といい、105%の流動炉の場合には水蒸気の濃度にのみ着目して賦活生成物の性状を論じた議論と呼ぶところである。

今日に至るまで、炭酸ガスのみによる賦活、更に酸素あるいは空気のみによる賦活についても経験はない。400～600℃で石炭を自然法で炭化した経験はあるが、これは賦活とは言えないであろう。事実、このような炭化物の吸着能は、一般の吸着材の立場から見れば、吸着材とは認め難く、著しく程度の低いものであった。

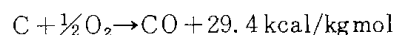
反応熱の立場から考えると、水蒸気賦活を水性ガス反応を伴うものとすれば、



炭酸ガス賦活を炭素による炭酸ガスの還元反応によるものと考えと、



酸素あるいは空気による賦活を炭素の部分的な燃焼と考えと、



であり、酸素あるいは空気による賦活のみが発熱反応

である。

630℃の流動炉の場合には、流動化ガス中の残存酸素量の増減が賦活炉の温度調節に顕著な効果を示したことからも反応熱についても考慮して賦活用流動化ガスの組成を考える必要がある。賦活用流動化ガスの組成が、賦活温度とあいまって賦活生成物の性状、製品の得率、更には操業上の経済性にまで影響がおよぶことを予測すれば、賦活用流動化ガスの組成の決定には慎重を期さねばならないことがわかる。

(5) 反応率の表現はいかにあるべきか？

一口に反応率といってもこれだけでは莫然としていておきえどころがない。ここでいう反応率とは、賦活用炭材からみた、すなわち固体側の反応率、いまひとつは、賦活用流動化ガスからみた、すなわちガス側の反応率の両方を意味している。

本報告において、 $Y_1 - \theta$ の関係として図示してきたものは、真に賦活反応で消耗した炭材および賦活ガスに同伴して飛び出した炭材から求められたものであるから、固体側の反応率を意味しない。

固体側からみた反応率を考えると、装置が大きくなれば、上にのべたような測定誤差が入り易いので、40℃の流動炉で測定を試みるか、簡便法としては、コークスの反応率測定装置で測定を試みるのもよいと思う。

ガス側の反応率の測定は、特に水蒸気の反応率の把握を目的とする。本報告作成までにも回を重ねて水蒸気と炭材の反応率の測定を試行してきたのであるが、賦活廃ガス中の水蒸気の充分な捕集に欠陥があり、公表の域に達していない。

大きな装置に適合した測定方法の検討に多くの労を費やすよりも、40℃の流動炉など回数多く測定の可能な装置にデータを求め、装置規模と反応率の関係は次の段階で検討することが望ましく思われる。

いずれの側からの反応率の測定も、測定に影響を与えるような因子はできる限り排除した状態で行なわれることが肝要であることはいうまでもない。

(6) 炉材に対する検討

630℃の流動炉は、燃焼炉も含め実験装置として建設されたため種々のことがらを示している。

活性炭工業は高熱工業であるから、炉材は十分に熱疲労に耐えられることが必須の条件である。燃焼炉、賦活炉および両炉を結ぶ流動化ガス導管等の内壁は無機質の耐熱材料で構築することである。

流動化ガス分散板は、本装置の要でもあり、熱疲労に伴う変形をある程度防止できるように耐熱鋼の鋳物

加工を行ない、使用時には消耗品として扱うことが当を得ているように思われる。

(7) 攪拌機の必要性と製品受器

630℃の流動炉のように、回分法で運転し、流動化ガス分散板直上から生成物を捕集するには攪拌機は必要である。そしてただこの目的のためだけならば攪拌羽根は攪拌軸の最下端に1～2枚あればよい。

流動層内の粒子とガスの接触効率を高め、従って反応性を高めることが目的であれば、本報告からその解を求めることはむずかしく、今後の研究に待つしかない。

炉の直径が大きくなった場合を想定すれば、良好な粒子の混合状態を保つために、換言すれば、流動化ガスによる粒子の流動化を容易にするために攪拌機は必要になるだろう。

この場合の攪拌機も、流動化ガス分散板と同様に、熱膨脹性の少ない耐熱鋼を素材として製作することが望ましい。攪拌機の熱的伸びが流動化ガス分散板を損傷することがあるからである。

製品受器（活性炭ホッパー）は、自然放冷タイプの受器からヒレ（fin）付きの受器に改造して冷却効率を高めるとか、水冷あるいは蒸気の吹き込みなどの強制冷却の方法を採用することが作業と能率を高める。小さなことながら工夫欲しいところである。

(8) 熱 精 算

本報告では触れていないが、賦活生成物のコスト計算等には不可欠の資料である。

反応率の実測で、賦活廃ガス中の水蒸気濃度が求められると熱精算に必要な装置各部のデータは既に観測されているので容易に熱精算を行なうことができる。

(9) 活性炭の強度

一般に活性炭には、高度の吸着性能とともに、破砕炭や成形炭の場合にはその用途目的に応じた耐摩耗性、耐衝撃性など種々の強度が要求される。

石炭を原料とする活性炭に強度をもたせるには、逆になぜ強度が低いのか、市販品にはヤシガラから造った活性炭に近似した強度を示す石炭系の活性炭もあることからその原因を探ることが考えられる。

石炭は、420～430℃の炭化過程で軟化熔融し同時にガスを発生する。生成活性炭の強度が低下する最初の原因はこの炭化過程にある。軟化熔融した石炭は盛んにガスやタールを発生しつつ熱的な分解、重合あるいは縮合など複雑な過程を経て固化し始める。固化し始めた炭材の肉質部ではなお気泡の発生が続き、気泡の生長と共に肉質部の薄い炭材が生成したり、肉質部

の破裂によって粉化が起り、いよいよ強度の低い炭材が生成する。

従って、強度のある炭材を得るためには、肉質部の厚い、すなわち気孔群の少ない緻密な炭材の生成する方法を考えるとよい。

極めて緩慢な昇温速度で石炭を炭化すれば、ガスの発生する速度が抑制され炭材の強度が向上するはずである。

しかしながら、この方法ではまだ石炭に固有の軟化熔融状態を回避できないので、石炭の軟化熔融性が不可逆的な熱可塑性を示すことに着目してこの軟化熔融状態をいくつかのステップに分け、各ステップ毎に石炭を適当な温度で加熱し、ただちに適当な温度まで冷却して次のステップに移るという加熱と冷却の反復動作で緩慢な炭化を続けることが更に効果的ではないかと推察される。

賦活過程では、水性ガス反応のほか、多少の熱分解も炭化過程に継続して進行するので、賦活炉の生産性を高め、賦活過程の得率を上げるためには適当な炭化温度領域のあることは前にも指摘した。

なお、炭化過程・賦活過程とも流動化ガス中の酸素の濃度が炭材および賦活生成物の強度に影響するといわれているし、実際に粒子の脆化を経験している。

(10) 連続法による賦活装置の運転

本報告の段階では、回分法による装置の運転が生成物の性状および装置自体の生産性ともに連続法にまさっていた。

連続法による場合には、以下のことがらが調和することが前提となる。すなわち、①流動化ガスの保有する熱量が所定の賦活温度を保つべく炉内への炭材の供給速度を規定し、従って②炭材の炉内滞留時間をも規定するので、このとき③炭材の炉内滞留時間と炭材粒子の賦活の進行に必要な時間長さが近似していることである。

①、②は炭材の流動化に必要な流動化ガスの炉内線速度と賦活温度から任意に決定し得るが、③の賦活に必要な時間長さは、賦活温度と賦活用流動化ガスの組成の関数であって、経験的にいって炭材の炉内滞留時間と賦活に必要な時間長さを近似させることは、賦活炉の生産性まで加味して考えると困難なことが多い。

例えば、流動化ガスの保有する熱量をおさえ（流動化ガスの炉内線速度も小さくなる）、炭材の供給速度を小さくして炭材の炉内滞留時間の延長をはかり、炭材の賦活に充分と考えられる時間長さに近似させると、良質の賦活生成物はえられるが、収率が極度に低下する。そして、滞留時間の延長とともに流動層自体も稀薄流動層となり、やがて流動層の形成がみられなくなる。

このように賦活過程を流動炉を用いて連続法で行なうことは、現在のところ不利なことが多く、連続法による賦活を考える場合には、流動炉か回転炉(キルン)かなどの炉の形式の選択にまで考え及ばねばならないと思う。

(11) 装置のスケールアップ

105mmφ 流動炉の実験結果は、ほぼ630mmφ 流動炉で再現し得たと思われる。

小型装置による実験結果から大型装置の場合の推定が部分的に可能になったいま、大型装置での実験目標が工業化に向けられてよいことがわかった。

装置のスケールアップを考えると、幾何的に相似な装置は設計されても熱的に相似であるとはいえず、設計上留意すべきことである。

(12) 安全管理

機械装置の故障や人身事故を未然に防止するために工場の操業時には充分な安全が施されていなければならない。

予期しなかったような事故の発生も多くは安全対策の不徹底、慣れからくる不注意、経験不足などに起因する。工場内の安全管理、特に炭化炉、賦活炉周辺の換気、乾燥機の過熱による失火、工場内の衛生管理には細心の注意と向上への努力を傾けたい。

記 事

工藤*、細田*、本間*、三井*、奈良**、佐々木**、辰元**、小松**

「石炭を原料とする活性炭の製造」

日化会26年会(1972)

* 北 開 試

** 三井鉱山(株)

活性炭製造装置のスケール・アップについて

理化学研究所 山口 賢 治 (流動研究員)

研究課題

1. 回分式と連続式の比較検討
2. 連続式の検討とスケール効果
3. 流動層の混合, ρ_b の変化を含めて
(連続式の問題につながる)
4. 反応速度と反応加速度? の問題
(同上)

1 回分式と連続式の比較検討

回分とくに実験室的な方法による賦活活性炭の品質がきわめて良好であるにもかかわらず、連続ないしスケール・アップした装置による製品が低品質である理由、原因のうち、重要度の高いものを列挙すると、

- I) 連続装置内での条件が回分試験で最良と確認したそれと一致していない。
- II) 賦活原料である炭材が回分試験に供用したものと同品質ではない。
- III) 装置の構造が合理的な相似則に従がうスケール・アップを行っていない。
- IV) とくに混合状態について問題があり、回分式と連続式とは異なる点を考慮していない。

I)~III)の問題については、検討すべき十分な情報を持合せていないので、ここでは言及できないが、石英チューブでの賦活とベンチないしパイロットスケールでのそれとでは、流動化状態も大分違うと察せられる。また、賦活ガスの組成、装置のプロポーション、外熱、保温の状態などについても同様のようと思われる。正直に言えばスケール・アップの過程で可能な限りの合理的手法を採用していなかったのではないか。

1・1 回分式と連続式との基本的な関係

結論からいえば、回分式装置内での反応は、器内の状態を一様にするために十分な攪拌が必要であるが、この連続式装置では可能な限り処理物質の流れをピストン流れにするよう考慮する必要がある。そうすることによって回分時に近い製品の連続製造、処理が達せられる。

いま、原料の一単位が、連続式装置内に入り、出てゆくまでの時間、すなわち滞留時間 θ に分布があると

し、その分布を連続な関数 $g(\theta)$ で表わすと、製品の品質 $\bar{y}$ は、次式で示される。

$$\bar{y} = \int_0^{\infty} y(\theta) g(\theta) d\theta \cdots \cdots (1)$$

式中、 $y(\theta)$ は、回分式の装置で、その原料が θ 時間処理された時、得られる製品の品質を示す。賦活の度合をメチレンブルーの吸着量 MB [mg-メチレンブルー/g-活性炭] が代表し、これを問題の品質とすれば、 $y = MB$ ということになる。ただし、回分、連続いずれの装置でも同じ温度、圧力など同じ条件で処理したとしてのことである。

なお、原料の性質に分布があり、それによって、同じ時間処理されたとしても製品の品質に差がある場合たとえば炭材の粒径によって、同じ条件、同じ時間賦活を行なったとしても得られる MB 値に差がある場合などでは、 $\bar{y}$ は、

$$\bar{y} = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} y(x, \theta) \cdot g(x, \theta) \cdot p(x) dx d\theta \cdots \cdots (2)$$

ということになる。ただし、 x は原料について問題にした性質、たとえば粒径、 $p(x)$ はその分布(密度)関数、 $y(x, \theta)$ は x なる性質をもつ原料が θ 時間の(回分)処理によって得られる性質、 $g(x, \theta)$ は x なる性質をもつ原料(粒子)についての滞留時間分布関数。流動賦活パイロットプラントの場合、厳密にはこのようなりあつかいが必要かもしれない。

(1), (2)式からわかるように、連続装置内の処理対象の流れがピストン流れとみなしうるならば、すなわち、

$$\left. \begin{array}{ll} \theta = \bar{\theta} \text{ の時} & g(\theta) = 1 \\ \theta \neq \bar{\theta} \text{ の時} & g(\theta) = 0 \end{array} \right\} \cdots \cdots (3)$$

ならば、

$$\bar{y} = y(\bar{\theta}) \cdots \cdots (4)$$

となる。いいかえれば完全なピストン流れの時に連続式の装置による品質が、回分式装置のそれと一致する。

一般には、連続式(流通系)装置内の流れはピストン流れからずれ、その一方の極端な流れの状態として完全混合がある。普通、流通系装置についての滞留時間分布はこの両極端の間にある。回分式と連続式(流通系)との両装置間の基本的な関係はこの滞留時間分

布を介して結びつけられる。ただし、組成、温度などの装置内分布がある場合は、さらにこれについての考慮、補正が必要になる。

1・2 完全混合（流通系）の場合

ここで使用しているような塔径に対して塔長の比が比較的小さく、しかも、攪拌を行なっている流動層で平均滞留時間 $\bar{\theta}$ が非常に大きい（供給すなわち排出速度が極端に小さい）場合は、恐らく完全混合槽とみなしうる。その Criterion は、次のようにすればよい。攪拌機および流動混合（air blending）によって装置の一部に添加した tracer 粒子が一様になるまでの時間、いわゆる混合時間（この場合は回分混合としてテストする）あるいは攪拌によって循環流れが生じているとすれば、その平均循環時間を τ とすると、

$$\tau \ll \bar{\theta} \quad \text{..... (5)}$$

では完全混合（これを流通系として使用した場合）とみなせる。

この場合の滞留時間分布関数 $g(\theta)$ は、指数分布

$$g(\theta) = \frac{1}{\bar{\theta}} e^{-\theta/\bar{\theta}} \quad \text{..... (6)}$$

となる。もち論、 $\bar{\theta}$ は平均滞留時間

$$\bar{\theta} = \int_0^{\infty} \theta g(\theta) d\theta \quad \text{..... (7)}$$

を意味する。したがって、製品の性質 $\bar{y}$ は、

$$\bar{y} = \int_0^{\infty} x(\theta) \frac{1}{\bar{\theta}} e^{-\theta/\bar{\theta}} d\theta \quad \text{..... (8)}$$

で示される。

以上は単段完全混合槽、ここでの問題でいえば、単段流動層による賦活の場合であるが、多段の完全混合槽列（多段流動層）の場合の全体についての滞留時間分布関数は、段数を n とすると、

$$g(\theta) = \frac{n^n}{(n-1)!} \frac{1}{\bar{\theta}} \left(\frac{\theta}{\bar{\theta}}\right)^{n-1} e^{-n\theta/\bar{\theta}} \quad \text{..... (9)}$$

となる。(cf. たとえば流動化法(国井大蔵著) P.155) ただし、 $\bar{\theta}$ は全体の平均滞留時間で、1段当りのそれを $\bar{\theta}_1$ とすれば、

$$\bar{\theta} = n\bar{\theta}_1 \quad \text{..... (10)}$$

である。この値のとり方については後に詳述する。

もし2段とすれば、

$$g(\theta) = 4 \frac{1}{\bar{\theta}} \left(\frac{\theta}{\bar{\theta}}\right) e^{-2\theta/\bar{\theta}} \quad \text{..... (11)}$$

となる。 $n \rightarrow \infty$ にするとピストン流れに近づく。

1・3 流動賦活実験データについての計算結果と考察

普通 $x(\theta)$ はもち論のこと $g(\theta)$ も解析関数の形で示されることがまれであり、普通、ヒストグラムで示されることが多い。その場合には、

$$\bar{y} = \sum_{i=1}^{\infty} x_i \cdot g_i \quad \text{..... (12)}$$

$$x_i = x(\theta_i)$$

$$g_i = \int_{\theta_i - \frac{1}{2}\Delta\theta}^{\theta_i + \frac{1}{2}\Delta\theta} g(\theta) d\theta \quad \text{..... (13)}$$

として計算を行なえばよい。

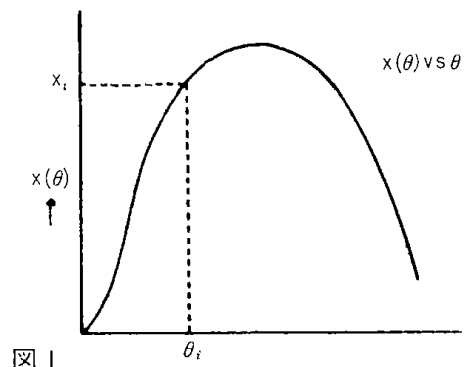


図 1

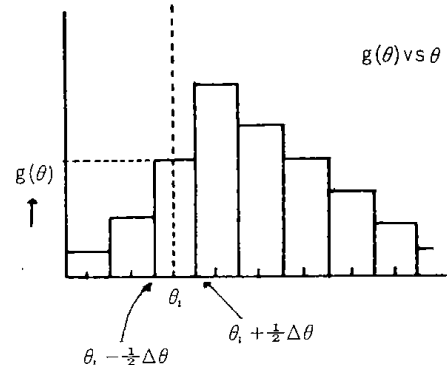


図 2

I) 計算の仕方の一例

砂川, Exp No. A₂ (工藤氏らの実験)を用い、 $\bar{\theta} = 60 \text{ min}$, 完全混合を仮定した時の製品のMB値

表 1

$\theta_i - \frac{1}{2}\Delta\theta \sim \theta_i + \frac{1}{2}\Delta\theta$	θ_i	MB $\cdot(\theta_i)$	g_i	MB $\times g_i$
0 ~ 6min	3min	20ng/g	0.0952	1.904
6 ~ 18	12	25	1640	4.100
18 ~ 30	24	40	1343	5.372
30 ~ 42	36	60	1100	6.600
42 ~ 54	48	80	900	7.200
54 ~ 66	60	110	737	8.107

66 ~ 78	72	145	603	8.744
78 ~ 90	84	175	494	8.645
90 ~ 102	96	200	405	8.100
102 ~ 114	108	210	331	6.951
114 ~ 126	120	210	271	5.691
126 ~ 150	138	180	404	7.272
150 ~ 210	180	75	519	3.893
210 ~ 240	225	10	119	0.119
240 ~ 270	255	5	72	0.036
270 ~ 300	285	5	44	0.022
300 ~ ∞	—	5	66	0.033

製品のMB値(MB)=82.8

II) 平均滞留時間 $\bar{\theta}$ 対製品のMB値(計算)の関係

Exp. No. A₁

表 2・1

$\bar{\theta}$ min	60	90	120	150	180
製品のMB	77.1	87.9	91.6	90.3	88.2
連続/回分*	0.907	0.606	0.416	0.410	0.519

* 同じ $\bar{\theta}$ にした時の連続賦活のMB値(計算)と回分のそれとの比を示す。

Exp. No. A₂

表 2・2

$\bar{\theta}$ min	60	90	120	150	180
製品のMB	82.8	88.4	89.2	75.9	71.3
連続/回分	0.872	0.465	0.425	0.506	0.891

なお、上記砂川炭の連続賦活の実測参考値はMB=95mg/gであるという。上記計算結果の対応する値は91.6で、両者の値はほぼ一致している。この事実から、この場合の流動層内の混合状態は完全混合とみなしてさしつかえないように思う。

1・4 2段連続賦活流動層の計算結果

一般に完全混合型反応器を直列多段にする時、処理物の流れがその段数を増すにつれてピストン流れに近くなり、流動賦活の場合製品の品質向上に若干の効果がある。砂川炭について2段流動賦活についての計算例を示す。ただし、 $g(\theta)$ は(11)式に等しいとする。

I) 計算の仕方の一例

砂川炭, Exp. No. A₁

$\bar{\theta}=60$ min (各段 30 min) の例

表 3

$\theta_i - \frac{1}{2}\Delta\theta \sim \theta_i + \frac{1}{2}\Delta\theta$	θ_i	MB・(θ_i)	g_i	MB× g_i
0 ~ 6	3	20	0.01752	0.3504
6 ~ 12	9	"	4403	0.8806
12 ~ 21	15	"	6035	1.2070
18 ~ 24	21	25	6930	1.7325
24 ~ 30	27	35	7303	2.5561
30 ~ 36	33	45	7314	3.2913
36 ~ 42	39	55	7078	3.5390
42 ~ 48	45	60	6690	4.0140
48 ~ 54	51	70	6210	4.3470
54 ~ 60	57	80	5682	4.5456
60 ~ 72	66	95	9758	9.2958
72 ~ 84	78	120	7736	9.2832
84 ~ 96	90	145	5988	8.6826
96 ~ 108	102	180	4551	8.1918
108 ~ 120	114	210	3411	7.1631
120 ~ 150	135	225	5115	11.5088
150 ~ 180	165	205	2308	4.7314
180 ~ 210	195	140	1006	1.4084
210 ~ 240	225	80	428	0.3424
240 ~ 270	255	25	179	0.0448
270 ~ ∞	—	5	123	0.0062

製品のMB値(MB)=87.1

II) 平均滞留時間 $\bar{\theta}$ 対MB値の関係

Exp. No. A₁

表 4・1

$\bar{\theta}$ min	60	90	100	120	135	150	180
2段連続	87.1	112.4	117.3	119.7	117.6	115.6	106.3
1段 "	77.1	87.9	—	91.6	—	90.3	88.2
回 分*	85.0	145.0	170.0	220.0	225.0	220.0	175.0

* 実測値

Exp. No. A₂

表 4・2

$\bar{\theta}$ min	60	90	120	150	180
2段連続	97.7	107.3	109.2	100.8	77.5
1段 "	82.8	88.4	89.2	75.9	71.3
回 分	110.0	190.0	210.0	150.0	75.0

表5 各炭材、賦活条件の最高MB値の比較

Data No. or Key No.	A ₁	A ₂	A ₃	T8.1	T8.2	T8.3
回分賦活最高MB値	225	210	200	170	130	120
その時の賦活時間 $\bar{\theta}$ min	135	120	90	40	60	120
平均滞留時間 $\bar{\theta}$ の時の1段連続のMB値	91	89	78	81	84	70
全上2段連続のMB値	118	109	100	95	98	90

* T8.1 900℃, T8.2 800℃, T8.3 700℃

上の結果から推察するに、各段が完全混合に近い状態での流動賦活では、多段化しても飛躍的な製品品質の向上は期待できない。もち論、数段以上にすれば多段化のメリットが得られようが、装置の複雑化に伴い、加熱、その他の条件も悪くなるか、あるいは設備費の増加、運転条件の不自由さの増大などを招くかもしれない。いずれにしても流動層内の炭材粒子の流れがピストン流れに近づくよう原料、製品の出入口の構造、攪拌機の改良、攪拌の仕方の修正などを再検討すべきと思う。

多分、流動層内の固体の流れは、攪拌しない場合、図3のようになっているであろう。この流れを生かして、図4のような給排の構造がよいのではなかろうか。もち論、適正な機械攪拌を行なう。構造的には他に工夫のこらし方があると思われる。

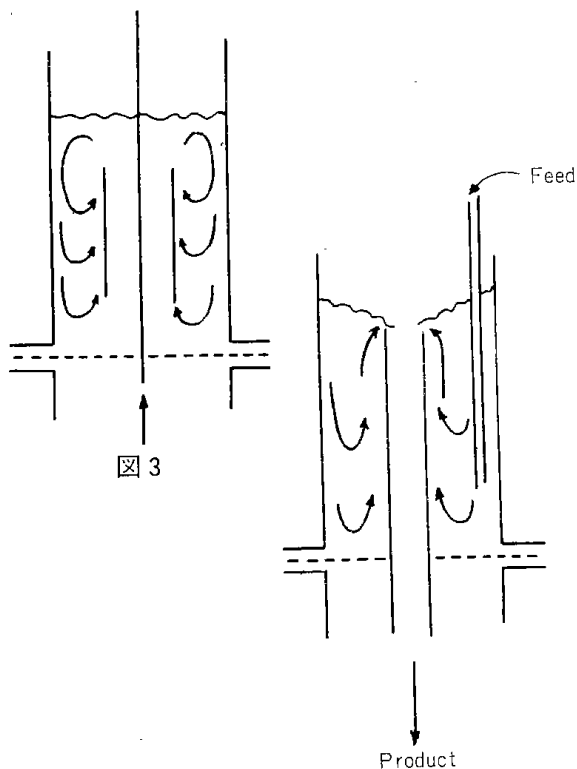


図3

図4

1・5 平均滞留時間 $\bar{\theta}$ の推定

平均滞留時間 $\bar{\theta}$ の推定は、回分式装置での結果を連続式装置で再現するためにぜひとも必要な因子のひとつである。もし、装置内での原料の処理が全く質量の変化を伴わないならば、装置内ホールドアップ（滞留量） M (kg)、質量供給速度を F_M (kg/hr) とすれば、
$$\bar{\theta} = M / F_M \dots\dots\dots (14)$$

である。

また、質量の変化はおこるが、体積の変化はおこらない場合は、体積で表わした滞留量 V (m³)、体積供給速度を F_V (m³/hr) とすれば、

$$\bar{\theta} = V / F_V \dots\dots\dots (15)$$

である。液体の処理はほぼこれで間に合う。

ところが、この場合の賦活反応では体積も質量も変化するとみなされるので、上述の関係はそのまま適用できない。いま、炭材 m_1 (kg) を θ 時間処理して m_2 (kg) の活性炭が得られるとする。収率 $Y(\theta)$ は、

$$\frac{m_2(\theta)}{m_1} = Y(\theta) \dots\dots\dots (16)$$

である。もし、供給速度 F_M で賦活を行なったとすると、製品の出てくる速度 P_M (kg/hr) は、

$$P_M = F_M \int_0^\infty Y(\theta) g(\theta) d\theta = F_M \overline{Y(\theta)} \dots\dots\dots (17)$$

である。 $\overline{Y(\theta)}$ は over-all の収率ということになる。

また、この時の滞留量 M を測ったとし、この M の量に対応する原料の量 M' に換算すると、装置内が定常な状態にあるとすれば、

$$M' = M / \overline{Y(\theta)} \dots\dots\dots (18)$$

であるから、平均滞留時間 $\bar{\theta}$ は、

$$\bar{\theta} = \frac{M}{\overline{Y(\theta)} \cdot F_M} = \frac{M}{P_M} \dots\dots\dots (19)$$

として示される。すなわち、製品の排出速度 P_M で滞留量 M を割った値として得られる。また、 P_M は、原料供給速度 F_M と収率 $\overline{Y(\theta)}$ との積で示される。いずれにしても、この方法では運転の途中ないし終了後でないと平均滞留時間 $\bar{\theta}$ が求められないことになるので

問題が残る。この値をあらかじめ予測するためには、もっと多くの情報が入用である。

2 連続式の検討とスケール効果

一般に、幾何学的に相似な装置（ともに連続式として）を用いて、主要操作条件が等しく、関係する無次元数が互いに等しくなるように運転すれば、結果も全く相似になるはずであるが、それは現象を支配するメカニズムが単純な場合だけである。普通の反応装置では、この相似の条件さえ満足しないので、そのためのずれがスケール効果として評価される。それは多くの場合、流速分布、温度分布、組成（濃度）分布のすべてが大小装置（これは幾何学的に相似の関係にある）でともに相似になることはないと考えられているからである。

流動賦活の例では、装置内での温度分布、組成（たとえばガスの）分布がなく、一様であるとみなして差しつかえないと考えられる。とすれば、問題はそれぞれの装置についての炭材粒子の滞留時間分布関数が相似か否かに帰着する。

いま、装置の代表寸法を L とし、互いに幾何学的に相似な L_1 、 L_2 なる装置について処理物質の滞留時間分布関数がそれぞれ $g_1(\theta)$ 、 $g_2(\theta)$ であったとする。もち論平均滞留時間 $\bar{\theta}$ についてはともに等しいとする。

$$\bar{\theta} = \int_0^{\infty} g_1(\theta) \cdot \theta d\theta = \int_0^{\infty} g_2(\theta) \theta d\theta \quad \cdots \cdots (20)$$

ここで、 $g_1(\theta)$ 、 $g_2(\theta)$ を次のように変換する。変数 θ の代りに $\theta/\bar{\theta}$ を変数とする分布関数 $g_1(\theta/\bar{\theta})$ 、 $g_2(\theta/\bar{\theta})$ が同じならば、このふたつの装置では操作条件（たとえば、温度、加熱ガス組成など）が同じで、 $\bar{\theta}$ が同じなら同じ品質の製品が得られるはずである。

しかし、 $g_1(\theta/\bar{\theta})$ 、 $g_2(\theta/\bar{\theta})$ が同じでないならば、

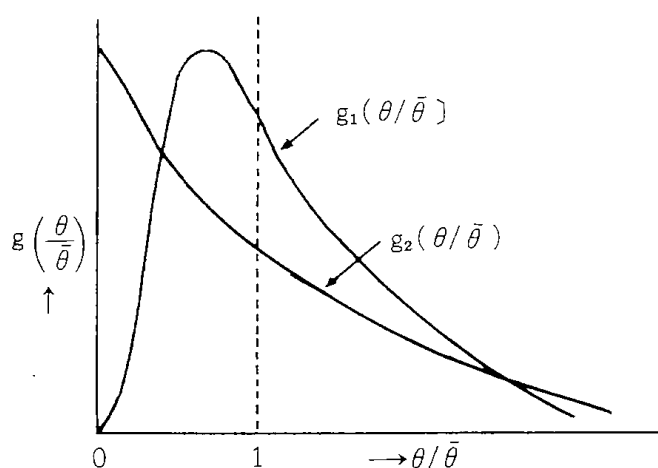


図 5

$\bar{\theta}$ が同じでも製品の品質は異なってくる可能性が生ずる。

流動賦活の例では、各サイズ（スケール）の装置がすべて相似であったか否か正確に調べていないので、スケール効果を厳密に論ずることはできない。もし、塔径を代表寸法にとり、装置諸元と塔径との比が、各サイズの装置について同じであり、攪拌機の回転速度が同じならば、この場合スケール効果は現われないはずである。ただし、温度は一樣で、ガス、原料などの性質も同じとする。もし、そこに差が生じ、スケール効果がみられるとすれば、上記の条件のうちいずれかあるいはそのいくつかを満たされていないことになる。

式でかけば、

$$y_1(\bar{\theta}) = \int_0^{\infty} y(\theta) g_1(\theta) d\theta \quad \cdots \cdots (21)$$

$$y_2(\bar{\theta}) = \int_0^{\infty} y(\theta) g_2(\theta) d\theta \quad \cdots \cdots (22)$$

であるからスケール効果 $\eta(\bar{\theta})$ は

$$\eta(\bar{\theta}) = \int_0^{\infty} y(\theta) g_2(\theta) d\theta / \int_0^{\infty} y(\theta) g_1(\theta) d\theta \quad \cdots \cdots (23)$$

として定量表示される。

この流動装置については、滞留時間分布の異同を知れば、ほぼスケール効果の有無は掴めるものと考えられる。それゆえ、新装置、改造あるいは型式の異なる賦活装置を考察した場合、この滞留時間分布を測り、それがピストン流れのそれにより近い分布になっていればよいと判断される。

装置によって良好な M B 値を示した例があったが、それは装置の構造が異なる結果ではないかと推察する。塔径に対する製品排出口径の比が小さくなると、完全混合の状態になり易いので注意する必要がある。

その他連続賦活については Chap. 1 で言及したのでそちらにゆずる。

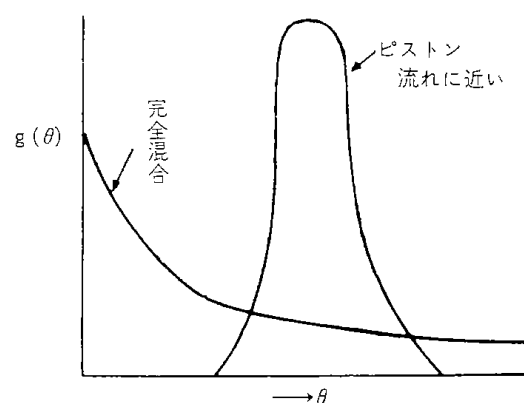


図 6

3 流動層の混合, ρ_b の変化を含めて

混合の問題については上記のふたつの章で論じたので、そちらにゆずり、ここでは、製品の ρ_b の変化について言及する。

実験室回分式の実験結果は、太平洋炭、砂川炭でやや性状が異なるが、賦活時間 θ 対 $\rho_b(\theta)$ の関係は、ほぼ次の関係式で表示されるように思われる。

$$\frac{\rho_b(\theta) - \rho_{b\infty}}{\rho_{b0} - \rho_{b\infty}} = e^{-a\theta} \quad (24)$$

$$\text{または } \frac{\rho_b(\theta) - \rho_{b\infty}}{\rho_{b0} - \rho_{b\infty}} = e^{-a(\theta - \theta_0)}, \quad \theta > \theta_0 \quad (25)$$

式中、 ρ_{b0} は炭材のかさ密度、 $\rho_{b\infty}$ は無限時間賦活した時のそれ（いいかえれば灰ばかりのそれと等しくならなければならないのだが、はたしてそうなるか否か不明）、 a は実験結果から決めるべき定数。

太平洋炭（石橋氏測定）の場合(24)式が適用でき、砂川炭（同様）の場合、時間 θ_0 まであまり ρ_b が変化しない区間があるので、それまでの時間を θ_0 とすると、(25)式であてはめが可能のように思われる。

また、実用サイズの装置で、回分賦活した実験結果は、(25)式の方がよりよくあてはまるように思う。もし、(24)、(25)両式が適用できない場合は、

$$\frac{\rho_b(\theta) - \rho_{b\infty}}{\rho_{b0} - \rho_{b\infty}} = a \cdot \theta^{-n} \quad (26)$$

または

$$\frac{\rho_b(\theta) - \rho_{b\infty}}{\rho_{b0} - \rho_{b\infty}} = a \cdot (\theta - \theta_0)^{-n} \quad \theta > \theta_0 \quad (27)$$

をあてはめてみて欲しい。ただし、 $\theta \cong 0$ 附近はかならずしも精度の高い一致は得られないと思う。連続賦活での製品の ρ_b は、(1)式からわかるように、

$$\rho_b = \int_0^\infty \rho_b(\theta) g(\theta) d\theta \quad (28)$$

で示される。ただし、 $\rho_b(\theta)$ は回分試験による ρ_b 対 θ の関係を用いる。もち論、炭材粒子のとび出しはないものとする。

もし、装置内が完全混合の状態にあって、粒子のとび出しがないとすると、

$$\rho_b = \int_0^\infty \rho_b(\theta) \cdot \frac{1}{\bar{\theta}} e^{-\theta/\bar{\theta}} \quad (29)$$

として求められる。

砂川炭100% Steem 連続賦活、平均滞留時間 $\bar{\theta} = 120$ min の実験では製品の $\rho_b = 0.23 \text{ g/cc}$ 、回分実験 Exp. No. A₁ のデータを用いて(29)式から求めた $\rho_b = 0.226 \text{ g/cc}$ で、両者の値はよく一致しており、ほぼ完全混合

の仮定がここでもほぼ適用できたことを示している。しかし、この一致はデータ不足もありあまり意味はない。なお、完全混合が仮定できるとすると、定常な運転状態での装置内滞留物のかさ密度も、(29)式で求められる値と一致する。

3・1 賦活に伴う体積の収縮

炭材と賦活後のかさ体積の変化は受槽の設計からも知っておく必要がある。いま、原料 $M_0 \text{ kg}$ の炭材を賦活して $M \text{ kg}$ の製品を得たとする。各量を別表のようにとると、物質収支から、

$$V_0 \rho_{b0} = M_0 \quad V \rho_b = M \quad (30)$$

また、収率 Y_1 （資料の記号と同じ）は

$$\frac{M}{M_0} = Y_1 \quad (31)$$

表 6

	原料炭材		製 品
質 量	M_0	kg	M
かさ体積	V_0	m ³	V
かさ比重	ρ_{b0}		ρ_b

であるから、

$$Y_1 = \frac{V \rho_b}{V_0 \rho_{b0}} \quad (32)$$

そこで、かさ体積の収縮率を η とすると、

$$\eta = Y_1 \frac{\rho_{b0}}{\rho_b} \quad \therefore \eta = \frac{V}{V_0} \quad (33)$$

であるから、この(33)式からそれを求めることができる。

図 7 は、 η 対賦活時間 θ との関係で、かさ体積は時間とともに大きく減少していることがわかる。このかさ体積の大幅な減少がなにによるのかは、以上の諸データからは追究不能である。できれば、廃ガス中の CO_2 、炭素粉の量を実験時間中に連続測定したデータがあれば、その詳細を掴むことができる。

なお、 $\rho_{b0} = 0.286 (\cong 0.3)$ で $\rho_b = 0.15 \sim 0.2$ 位で、値としては ρ_{b0} の半分強であるのに、 η はそれ以下である。しかもその減少の割合は、空気の混合率が高いほど大きい。なおこのかさ体積の減少は、単に原料粉体の燃焼あるいはガス化によるだけではなく、炭材粉および燃焼した灰の一部が流動層からとび出すためと考えられる。それは後述、灰分の収支の所で言及する。

4 反応速度と反応加速度の問題

“反応加速度”の意味については聞きもらしたので、これについては報告を省略する。また、反応速度とくに賦活反応速度についてはとくに興味があり、橋本氏

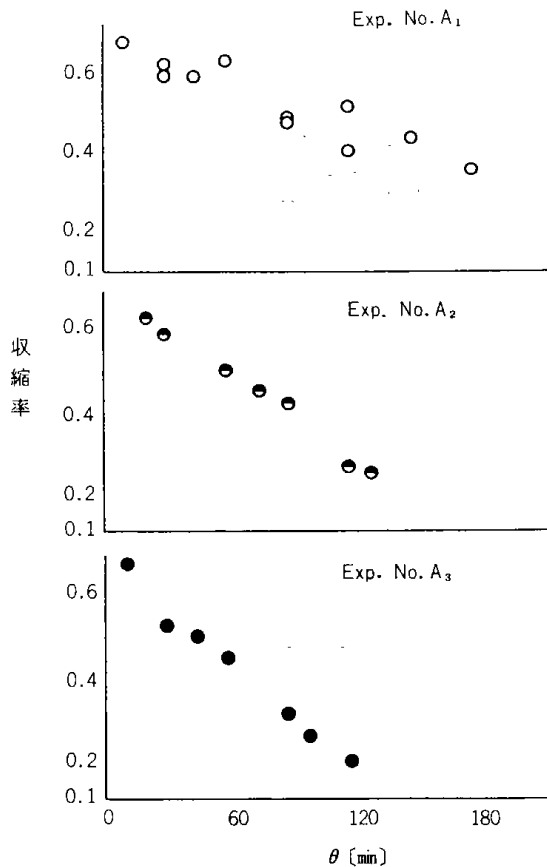


図 7

の論文を含めてあれこれアイデアを考えているが、解析にたえるデータが不足しているので、ここでは、収率の変化、いいかえれば炭材の賦活時における減量速度についてのみ述べる。

記号

M : 賦活時間 θ における装置内容物の質量 [kg]

M_0 : 1 回分の仕込量 ($\theta = 0$ の時の M) [kg]

流動賦活 (回分) において装置内容物の質量の減少してゆく過程を一次反応の式

$$-\frac{dM}{d\theta} = K(M - M_\infty) \dots\dots\dots (34)$$

で近似できるか否かを確かめてみる。式中、K は速度定数、 M_∞ は $\theta \rightarrow \infty$ の時の残留量、ここではとび出しがないとすれば、灰分の量に相当する。

(34) 式の解は、

$$\frac{M - M_\infty}{M_0 - M_\infty} = e^{-k\theta} \dots\dots\dots (35)$$

したがって、M を収率 $Y (= M/M_0)$ で置きかえると、

$$\frac{Y - Y_\infty}{1 - Y_\infty} = e^{-k\theta} \dots\dots\dots (36)$$

となる。 Y_∞ は炭材中の灰分含有率。

(36) 式にしたがって、砂川炭 (工藤氏測定) のデータについてプロットすると、図 8 の通りで、 θ が大きい所ではほぼ一致するとみなせるので、同式を用いて速度定数 K の実験値

$$(K)_{obs} = \left[\frac{-2.3 \log \left(\frac{Y - Y_\infty}{1 - Y_\infty} \right)}{\theta} \right]_{obs} \dots\dots\dots (37)$$

を求めると、表 7 の通りになる。

表 7 砂川炭 (石橋氏測定)

Exp. No. A ₁		Exp. No. A ₂	
θ min	(K) _{obs}	θ min	(K) _{obs}
10	-0.0398	20	-0.0308
30	0.0206	30	258
	227		300
45	156	60	185
60	125	75	195
	141	90	200
90	120	120	318
123	平均	130	240
120	104		
	135		
150	108		
180	117		

平均
-0.025

-0.0122

Exp. No. A ₃	
θ	(K) _{obs}
10	-0.0450
30	318
45	306
60	252
90	285
120	-

平均
-0.0281

Exp. No. B ₁		Exp. No. B ₂	
θ	(K) _{obs}	θ	(K) _{obs}
60	-0.0107	60	-0.0117
120	118	120	0.0068
180	079		

平均
-0.0093

データが少ないので、きめかねる点もあるが工学的な要求精度として使用可能な関係式であろう。ただし、 θ が 30 min (あるいは 60 min) 以下の範囲では、減量速度は上式で示されるより大で、これは揮発物の残値が蒸発したりすることもあることかとも思われる。

ところが、砂川炭、630 ϕ の実験データを見ると、ガ

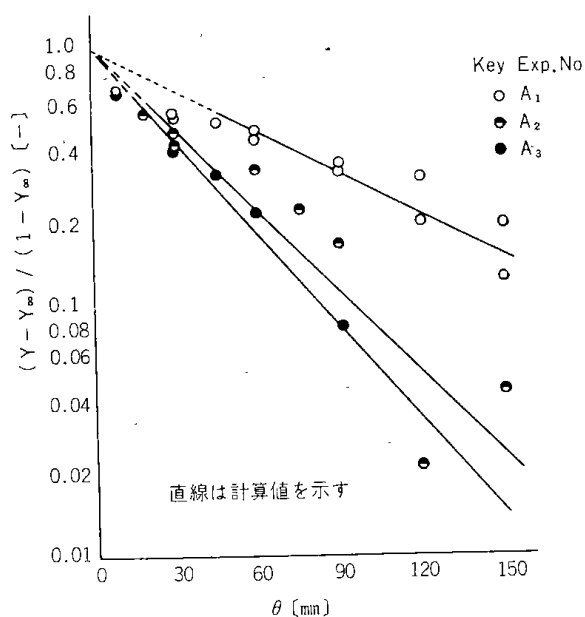


図8 収率対賦活時間

ス流速 U_0 も水蒸気% S_t も異なるが、同じ賦活時間での収率を比較しても大型実用装置の方が極端に悪い。これは、賦活流動層内での粒子のとび出しがあるのではないかと察せられる。この差の理由については手許のデータからは解明不能である。

4・1 賦活反応の考察

賦活のメカニズムとふたつの過程

1) 比表面積の増加

2) 表面積の吸着能力の増大

に分けてみる。すなわち、MBの吸着力[mg-MB/g]をその品質にとれば、

$$MB \propto \zeta S \dots\dots\dots (38)$$

と考えてある。Sは比表面積[m²/g]、 ζ は、この単位表面積当りのMB吸着量[mg-MB/m²]。

こう仮定してみると、賦活による活性の増加は比表面積の増加によるものか、あるいは吸着表面の吸着能力が増大する結果なのか大ざっぱな判定がつく。図9は賦活時間とその実測MBおよび ζ の値から

$$\zeta = MB/S \dots\dots\dots (39)$$

として求めた ζ の値の変化である。

同図からわかるように、賦活時間とともに比表面積Sおよび表面の吸着能力 ζ はいずれも増大するがある時間後では ζ は一定になるにもかかわらずSは減少し始める。このことから、MBの最大値は、Sおよび ζ ともに最大値になった時得られ、この時点を超えるとSは急激に減少する。したがって、この減少は活性面が十分発達した時、その反応性が大きいことにより燃焼あるいは水性ガス反応も最大となり、表面積が急激

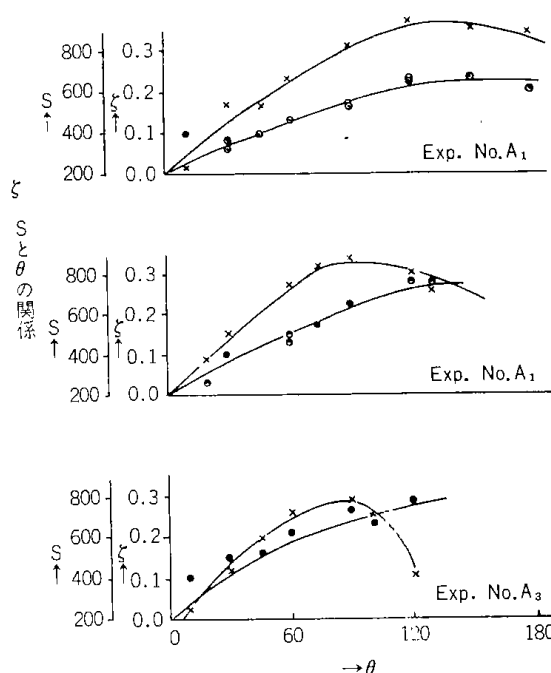


図9

に消失するためにおこると考えられる。しかし、その活性を示す ζ はあまり変らない。

また、 ζ の最大値は、供給ガス中の空気混入率が増すほど大であるが、逆に比表面積Sの最大値は下り、この下り具合が大きく、全体としてMB値がやや低下する。その他単位かさ体積当りの比表面積 $S \cdot \rho_b$ [m²/cc]、単位かさ体積当りのMB値すなわち $MB \cdot \rho_b$ [mg-MB/cc] などで比較すると、Exp. No. A1 の条件が非常に好成績で、空気の混入率を増すほど悪い結果になることがわかる。ただし賦活反応の速度は増大する。その点が最適賦活条件の選定の問題になるが、データの精度、関係測定値の欠除のため解析できない。給、排ガスの分析のデータがあれば燃焼反応と水性ガス反応とに分けて over-all の速度定数を算出することができる。

4・2 灰分の収支ととび出しの問題

いま、原料炭材中の灰分含有率を a_0 、製品のそれを a 、また、原料仕込量(あるいは供給速度)を M_0 、製品の収量(あるいは排出速度)を M とすると、流動層からの灰分のとび出しがないときには、

$$M_0 a_0 = M a \text{ すなわち } \frac{a_0}{a} = Y_1 \dots\dots\dots (40)$$

でなければならない。

全灰分 $M_0 a_0$ のうち、製品中に含まれないで、どこかに行ってしまった量の割合を ϕ_a とすると、物質収支から、

$$\phi_a = 1 - \frac{aY_1}{a_0} \quad \phi = \frac{M_0 a_0 - M a}{M_0 a_0} \dots\dots\dots (41)$$

として求めることができる。

次図が ϕ_a 対 θ の関係であるが、

$$\frac{aY_1}{a_0} < 1 \dots\dots\dots (42)$$

で、灰の一部が製品中に残留せず。層外に消失してしまうことを示している。

同様に、純炭素についての損失割合 ϕ_c は、

$$\phi_c = 1 - \frac{(1-a)}{(1-a_0)} Y_1 \dots\dots\dots (43)$$

ということになる。この損失分の内容は、燃焼、水性ガス反応などによりガス化した分のほかに、流動層からのとび出しや揮発分の蒸発なども含まれる。この値も合せ図10に示す。この反応の種類からいって、 $\phi_c = \phi_a$ になることはなく、

$$\phi_c > \phi_a \dots\dots\dots (44)$$

であることは当然であろう。

ここで使用した諸データを含めて北開試で求めた賦活の実測結果は、この ϕ_a の値を合せ測定することによって、賦活反応の諸解析を可能にするが、それが不足していると、多少、粗雑な解析の感じがする。灰分、

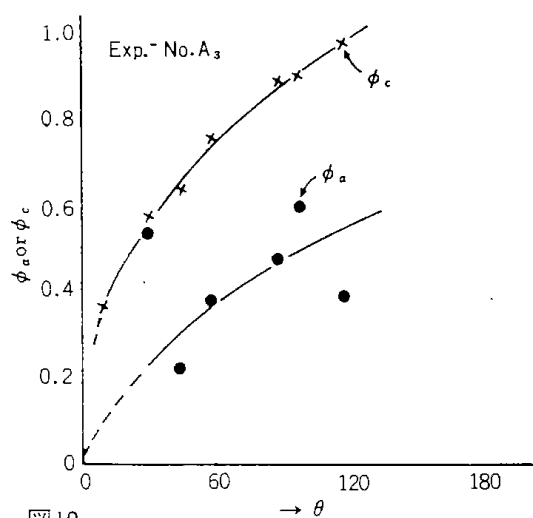


図10

未燃焼炭素のとび出し分を正確に掴まえた上で、真の反応速度を求めるための修正をしなければならないからである。一般的にい方をすれば ϕ_a の小さな値のデータほど信頼性が高いともみなしうる。

5 感 想

ほかにも二、三の問題について検討してみたがとくに、水蒸気、酸素（空気）混入率と賦活速度、活性などの関係は有用であり、知りたい問題のひとつと考える。ここでは、工学的な粗いとりあつかいでもかまわないと考え、水性ガス、燃焼に帰因する炭素の減少速度や賦活速度と給気中の水蒸気、酸素の混入率との関係について計算してみたが、原料炭材の性質、測定値の一部に記載もれや不明なものがあるので掲示できるほどの結果が得られなかった。いろいろ推定した値を用いて計算した結果はあるが、解釈の仕方に間違いがあるかもしれないので、割愛した。できればいろいろな検討のために十分使いうる形のデータとくにグラフの形ではなく、数値となったものが望ましい。たとえば、原料炭材の性質、粒径、給気の性質、速度、収率、製品の性質、灰分、廃気の性質、炭材のとび出し量、同じ炭材、同じ操作条件における小型、大型各装置での結果、装置各部の寸法、攪拌条件など。

いずれにしても提供を受けたデータ類には、同じ条件で行なった大・小装置での実験結果の組をみつけるのに苦勞し、同一次元で比較できるデータが少なく、スケール効果を求めることさえかなわなかった。また、純然たる化学反応としてその速度測定を行なった実験がないので反応の解析ができなかった。大型装置設計のための基礎を与えるような解析をしても、実際的大型装置ではそれと異なった条件で運転しているので互

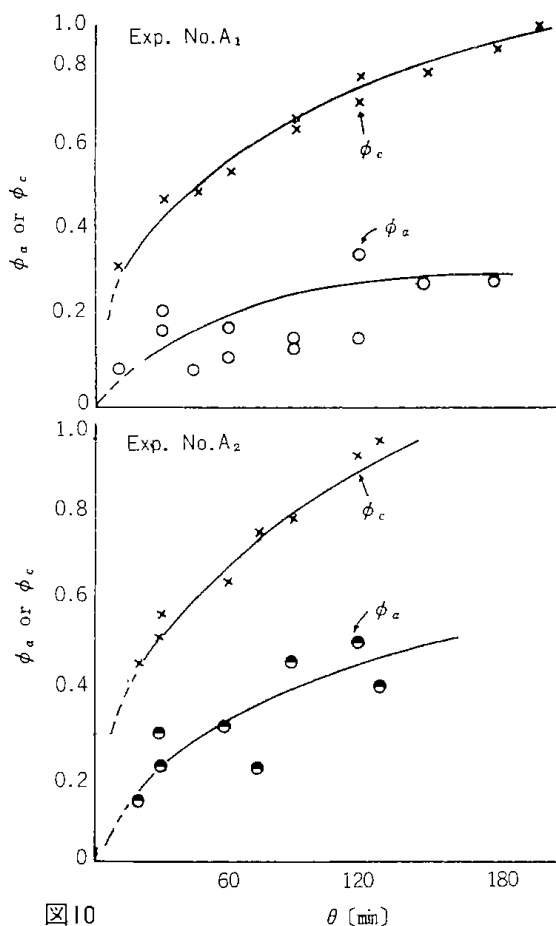


図10

いに比較できるものが少なかった。

以上の諸データをもう一度、再整理し、なまのまの
の数値として掲示してほしい。反応の工学的表示（小

林先生のいう工業化学反応速度論的なまとめ方）、解析
をし、その結果を適用して、大型各サイズの実験結果
と計算結果とを対比してみたいと思う。

併流多段流動層について

河端 淳一・田崎米四郎・三井 茂夫

1 緒 言

我々は、石炭を原料として、水処理用の安価な活性炭の製造法について、流動化法による試験を行なってきた。

石炭の乾留（脱揮発）は、比較的短時間（数分）で完了し、且、一定値に収斂するから、滞留時間の分布はそれ程問題にならない。しかし、賦活工程は、条件にもよるが、数10分～数時間に及ぶことと、滞留時間の分布が、製品の品質向上の障害となることなどの理由により、流動層の多段化が考えられ、既に、向流型の多段派動層は実用に供されている²⁾。

粉炭の ρ_b は、一般に0.7gr/cm³程度、乾留粉の ρ_b は乾留温度が高くなるに従って小さくなり、賦活後のものは、図1に示すように、品質の向上と共に ρ_b は低下する。分級操作は ρ_b のみによるものではないが、この性質を利用して良質な活性炭を得る試みも種々考えられている。

我々は、併流多段流動層が、これらの点に効果があることに着目して、石炭原料の賦活装置を開発する為に、以下のような基礎実験を行なったので報告する。

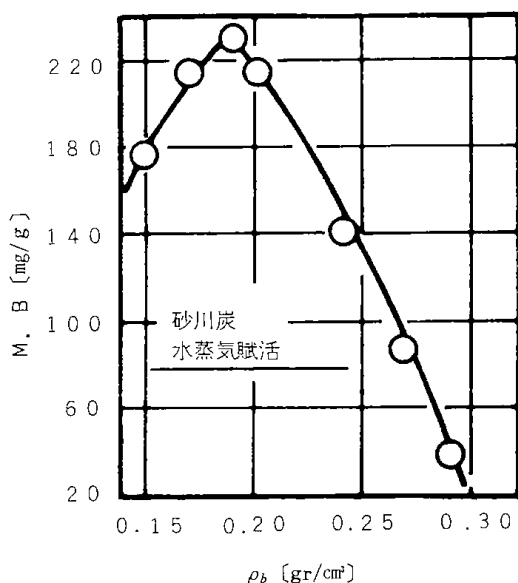


図1 ρ_b と M.B.

2. 実験装置及び試料

実験装置を図2に示す。装置は内径10cm、高さ1mのアクリル樹脂製で、分散板 B_1 （開孔比1%，孔径2%）は固定し、 B_2 及び B_3 （開孔比9，20，30%，孔径5%）は移動可能で、支持棒①によって固定した。 B_1 から7，38，68cmの所に直径2.5cmの試料採取口をつけた。試料は B_1 から10cmのところから供給した。

実験に用いた試料は、太平洋炭（平均粒径1.0%， ρ_b 0.68gr/m³，Umf31.5cm/sec），及び、それを500%φ炉で賦活した活性炭（平均粒径0.7%， ρ_b 0.28gr/cm³，Umf20.0cm/sec，メチレンブルー吸着能M.B54.2mg/gr）である。

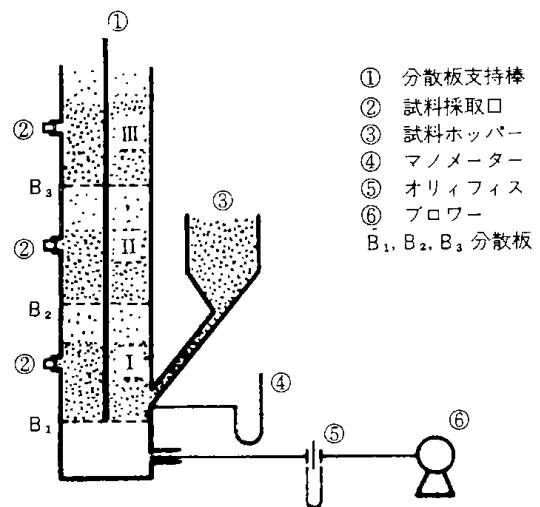


図2 実験装置図

3. 実験結果

(1) L_s について

流動層中に新たに分散板をおいた場合、分散板の下に空間が生じる。その長さ L_s は、分散板の開孔比、孔径、位置、ガス流速、試料の粒径、密度等によって決まる。2段及び3段目の分散板の孔径は、反応率向上の点からは出来るだけ小さくしたいが、粒子の通過し得る大きさを考慮して5%を選んだ。試料は粒状活

性炭の製造を目的としているので、前述のものに限定した。

(イ) α_2 を変えた場合

L_{T1} を 30cm とし、試料を B_2 の高さまで充填した場合の、 U_0 と L_{S1} との関係を図 3 に示す。

α_2 が小さい程、穴を通過する空気流速は大きくなり、終端速度がそれ以下の粒子は落下しなくなる為、 α_2 が小さくなるに従って L_{S1} は大きくなることを示している。

(ロ) L_{T1} を変えた場合

α_2 が 20% の分散板 B_2 を用いて、 L_{T1} を変え、(イ) と同様の実験を行なった結果を図 4 に示す。 U_0 が一定の場合、 L_{S1} は L_{T1} にほぼ比例して大きくなっていく。これは、層高 L_T が高い程気泡が成長し、従って、気泡の上昇速度が大きくなり、層上面での気泡の破裂に伴って上方へ運ばれる粒子の速度も大きくなる為と考えられる。 U_0 をさらに大きくすると、 L_{S1} は次第に増加し、遂には L_{T1} に等しくなる。

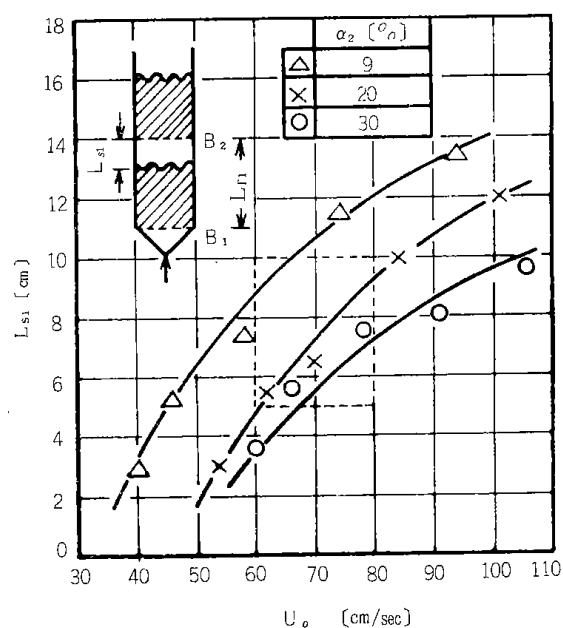


図 3 U_0 と L_{S1}

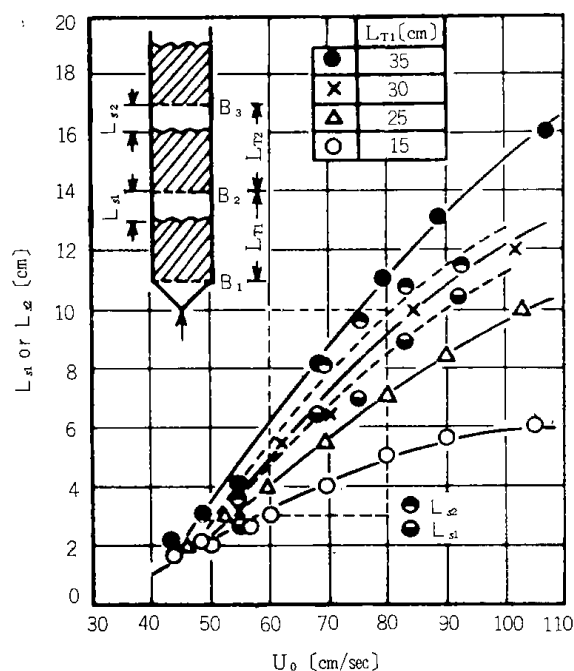


図 4 U_0 と L_{S1} 及び L_{S2}

合、 L_{S1} は L_{T1} にほぼ比例して大きくなっていく。これは、層高 L_T が高い程気泡が成長し、従って、気泡の上昇速度が大きくなり、層上面での気泡の破裂に伴って上方へ運ばれる粒子の速度も大きくなる為と考えられる。 U_0 をさらに大きくすると、 L_{S1} は次第に増加し、遂には L_{T1} に等しくなる。

(ハ) B_2 及び B_3 を使用した場合

α_2 及び α_3 が 20% の分散板を用いて、 L_{T1} 、 L_{T2} 共 30 cm とし、(イ) と同様の方法で実験を行なった。その結果を図 4 中に破線で示す。 L_{S1} 、 L_{S2} 共、(ロ) の場合とはほぼ同じ傾向を示した。これは、段数を増やしても流動層の挙動は変わらないことを示していると考えられる。

(2) 分級効果について

ρ_b が 0.68gr/cm³ の石炭と 0.28gr/cm³ の活性炭を混合して、 ρ_b が 0.50gr/cm³ の試料を作った。この試料を用いて、(ハ) と同じ方法で実験を行なった。 $U_0 = 70$ cm/sec, $\theta = 50$ min の場合の各段の粒径分布を図 5 に示す。上段

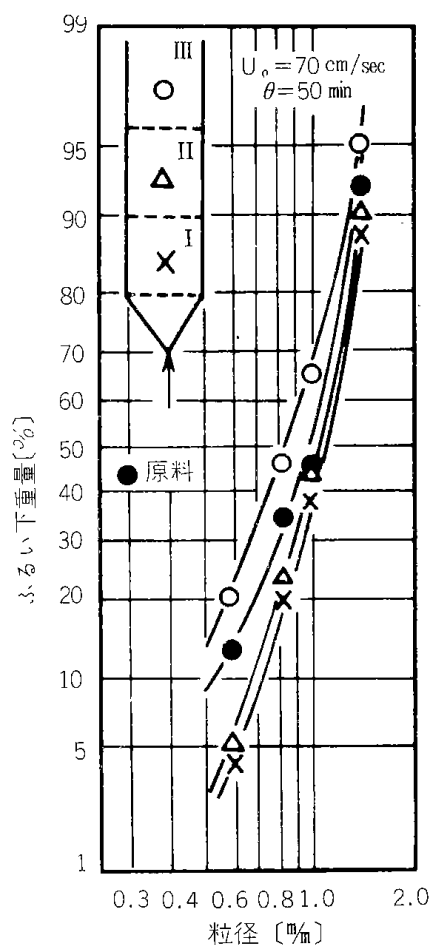


図 5 各段の粒径分布

になるに従って、小さな粒径のものが多くなることを示している。3段目の試料の ρ_b の時間的变化を図6に示す。 $U_0=70$ cm/secの場合には、 $\theta=10$ minで活性炭の ρ_b 0.28 gr/cm³になり、その後は一定値を保つ。 $U_0=100$ cm/sec

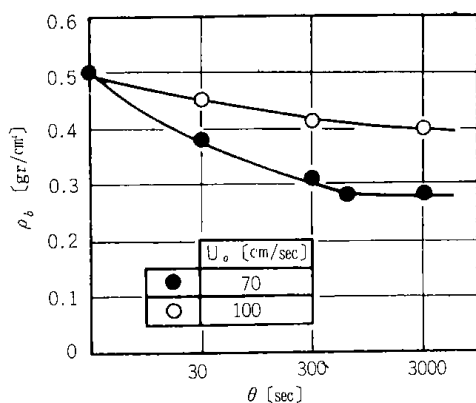


図6 θ と ρ_b

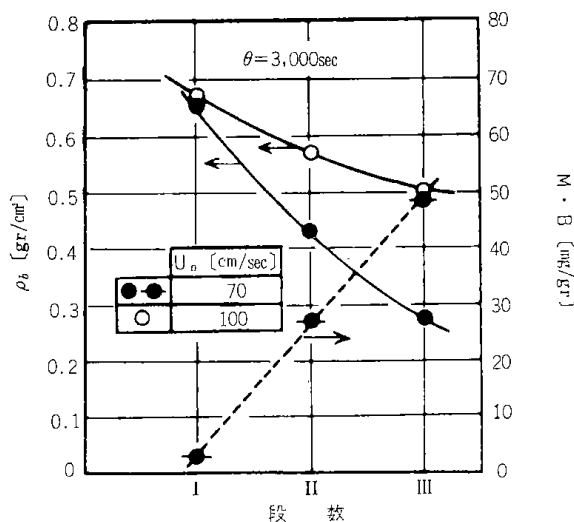


図7 各段の ρ_b とM.B.

secの場合には、活性炭の飛び出しが起る為、 ρ_b はそれ程低下しない。賦活に用する時間は、賦活温度、賦活ガス、試料の粒径、目的とする活性炭の品質などにより変わるが、最低でも数10分は必要である。この時間は、実験(2)の結果、分級に要する時間より長いので、賦活装置として充分期待出来る。図7には、 $\theta=50$ minの時の各段の試料の ρ_b 及び、M.B.吸着能を示した。

$U_0=70$ cm/secの場合、3段目の試料のM.B.値は、活性炭のみの値54.2とほぼ等しい。 $U_0=100$ cm/secの場合については、図6の説明と同じ理由により、 ρ_b は下がらない。以上のことから、この場合、 $U_0=70$ cm/sec前後が適当であるといえる。

4. 考 察

併流多段流動層の操作因子としては U_0 、 L_s 、 α 、 L_T などがあり、それぞれの最適値を以下のようにして求めた。

- (1) U_0 : 安定な流動状態を得ること、又粒子の飛び出しを防ぐことなどから適切な巾があり、60~80 cm/secである。
- (2) L_s : L_s は5~10 cmが最も安定した操作範囲であった。
- (3) α : (1), (2)の条件を図3中に破線で示した。その結果、 α は20% ($D_d=5 \mu\text{m}$)が適切である。 α が20%で、 $U_0=70$ cm/secの場合、穴を通過する流速は3.5 m/secとなる。一方、1 μm の石炭粒子の終端速度は約3 m/secであるので、1 μm 前後の粒子に対して分級効果があるであろう。
- (4) L_T : (3)と同じ理由により、図4の破線枠内に示した様に、 L_T は30 cmが適切である。

5. 結 言

石炭を原料とする活性炭製造装置として、併流多段流動層試作の為の基礎試験を行なった。装置条件としては、 α 、 D_d 、 L_T 、操作条件としては U_0 、 L_s などがあり、これらについての最適値を実験的に求めた。その結果に従って、内径10.5 cm、 L_{T1} 、 L_{T2} が30 cmの連続式の併流3段賦活装置を試作中である。なお、今後塔径等に関する総合的検討を行ないたいと考えている。

(使用記号)

- ρ_b : カサ密度 (gr/cm³)
- α : 開孔比 (%)
- D_d : 穴径 (μm)
- U_0 : 空塔速度 (cm/sec)
- L_T : 段間隔 (cm)
- L_f : 層高 (cm)
- L_s : $L_T - L_f$ (cm)

(引用文献)

- (1) -----河端、田崎、三井、化工33年会B306
- (2) -----特許公報 昭36-12264

併流多段流動層の応用

——活性炭原料の製造——

田崎米四郎・河端淳一・三井茂夫

1 緒 言

我々は、石炭を原料として、水処理用の安価な活性炭の製造法について、流動化法による試験を行なってきた。

前報¹⁾では、石炭を原料とする活性炭製造装置として、併流多段流動層試作のための基礎試験を行ない、その結果を報告した。

その後、自然式、連続併流2段流動層を試作し実験を行なった結果、良好な運転が可能であること、さらに、賦活用炭材を製造するに当り、1段のみの流動層に比べ有利な点が見い出されたので報告する。

2 実験装置及び試料

実験装置を図1に示す。装置は内径10.5cm、全長1m30cmのステンレス製で、1段の高さ30cm、溢流管は2段目の分散板より25cmの高さにある。

1段目の分散板 B_1 は、開孔比1%、穴径2%、2段目の分散板 B_2 は、開孔比20%、穴径5%のものを使用した。

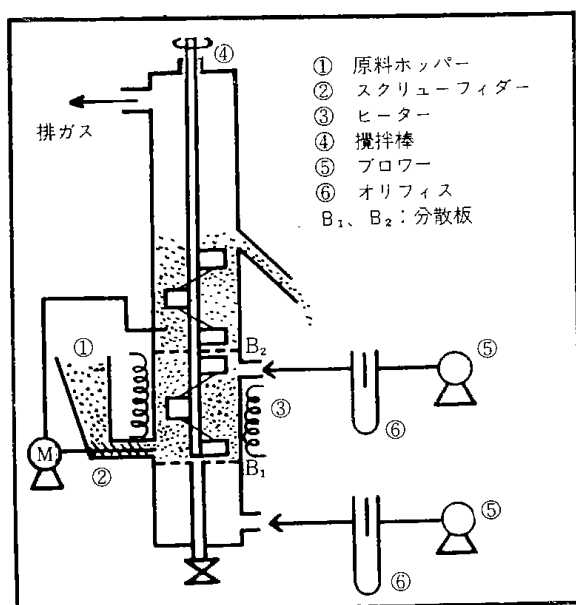


図1 実験装置

給炭は B_1 より7cmの高さにつけたスクリュウフィーダーで行なった。攪拌機回転数は10 r. p. mである。

温度制御は、可変速度モーターと温度調節器との組み合わせによる給炭量制御方式を用いた。

試料は、粒径1.68%~0.21%、 U_{mf} 15 cm/sec、揮発分41.1%、かさ密度0.71 gr/cmの砂川炭である。

3 操作条件

1) tb_1, tb_2 : 2段目の温度 tb_2 は、石炭の造粒現象が起こらない380~480℃とした、1段目の温度 tb_1 は tb_2, U_0 によって自動的に決まり350~410℃であった。又、温度制御は tb_2 で行なった。

2) U_0 : U_0 は20~23 cm/secとしたが、実験結果に、この流速の違いによる差は見られなかった。又、比較するために行なった1段のみの実験(層内温度 tb_1')では23 cm/secとした。

4 実験結果

1) 温度制御について：この装置の温度制御は tb_2 で行ない、 tb_2 の変化により試料は1段目に供給され、1段目の乾留粉が2段目へ移行する。この為に応答速度が遅く、 tb_2 に遅れが見られはしたが±3℃の精度にする事が出来た。この温度チャートを図2に示す。

tb_2 は1段の残余酸素が多い場合、 $tb_2 > tb_1$ となり、 tb_1 を高くするにつれ $tb_2 - tb_1$ は大きくなった。

2) B_2 の影響：設定温度(tb_2)に従い1段目へ供給される試料の量が、 B_2 を通過し2段目へ移行する量より多い場合、次第に1段目の層高が高くなり、ついには B_2 迄達すると粒子の流動は止まる。これは粒径が大きくなる程激しい。

このため、a)粒径に合った分散板(B_2)を使用する。b) U_0 を大きくする。c) 試料粒径を小さくする、等によって解決出来るが、a)の方法が1番有効であろう。なお、タール等によって B_2 が目づまりを起こすような事は見られなかった。

3) 揮発分と収率：乾留粉の揮発分について、1段の

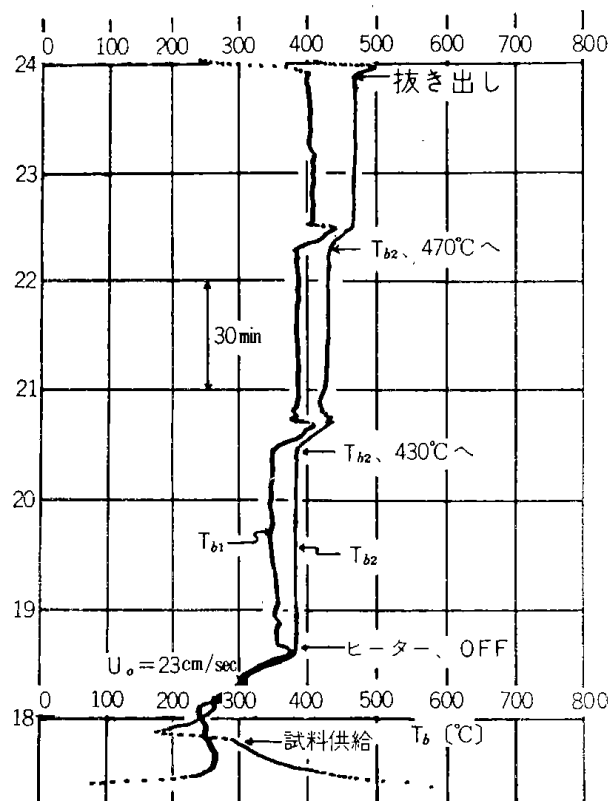


図2 温度チャート

みで行なったものと、併流2段で行なったものを図3に示す。これに見られるように揮発分は層内温度に依存し、有意の差は見られなかった。又、収率についても顕著な差はなかった。

4) かき密度：1段のみで乾留したものと併流2段で乾留したもののかき密度を図4に示す。この図の示すように、同じ層内温度、揮発分でも併流2段の方のかき密度が大きく、その差は温度が高くなるにつれ大きくなる。

5 結 論

- (1) 併流多段流動層は適当な B_2 を使用する事により安定な操業が行ない得る事が分った。
- (2) 併列多段流動層²⁾に比べ、簡単な操作で逐次乾留が出来る。
- (3) 1段のみの場合より、かき密度が大きくなる事が分った。これは活性炭製造に於いて強度の面で有利と考えられる。

引用文献 1) 河端・田崎・三井・化工36年会
2) 新川・本間・三井・化工35年会

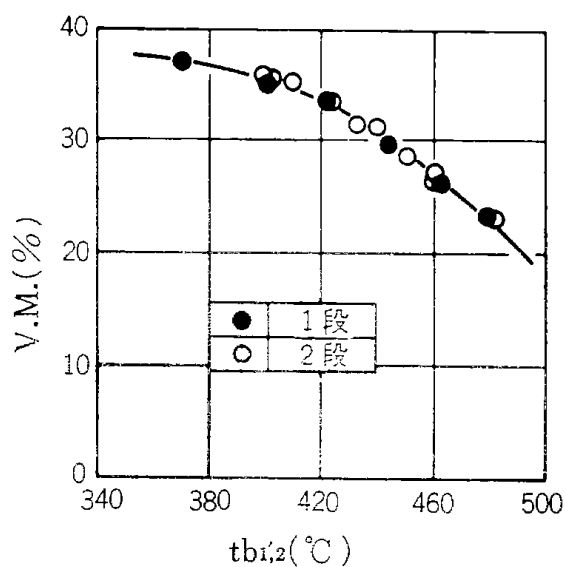


図3 層内温度と揮発分

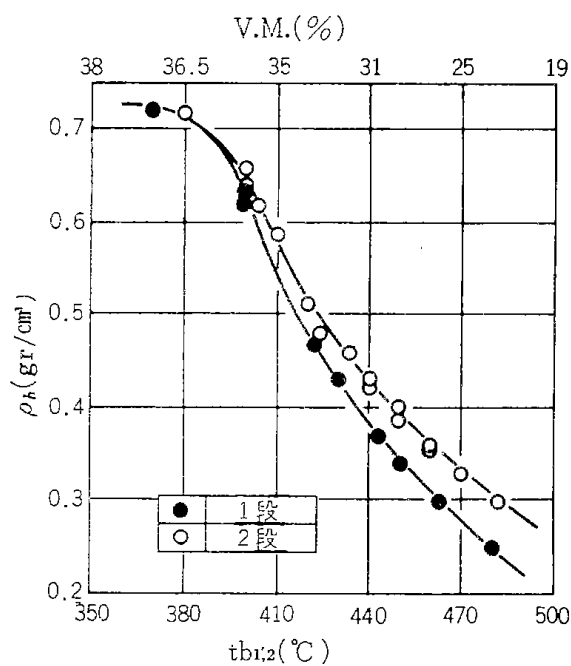


図4 層内温度とかき密度

併流多段流動層の応用

—活性炭の製造—

田崎米四郎・河端淳一・三井茂夫

1 緒言

我々は、石炭を原料として、水処理用の安価な活性炭の製造法について、流動化法による試験を行なってきた。

前報¹⁾では、連続併流2段流動層による賦活用炭材の製造に於いて、1段及び併列多段流動層より有利な点が見い出されたので報告した。

今回は、この併流2段流動層により、連続で賦活実験を行なった結果、水処理用として十分な活性炭が得られたので報告する。

2 実験装置及び試料

実験装置を図1に示す。装置は、内径10.5cm、全長130cmのステンレス製で、1段の高さ30cm、溢流管は2段目の分散板より25cmの高さにある。

1段目の分散板B₁は、開孔比1%、孔径2mm、2段目の分散板B₂は、開孔比20%、孔径5mmのものを使用した。給炭は、B₁より7cmの高さにつけたスクリーフィーダーで行なった。攪拌機回転数は10 r.p.mである。

試料は、粒径1.68mm篩下の砂川炭を、450-500

-600℃の3段階で逐次炭化したもので、W:6.55%, V.M:12.87%, F.C:69.35%, Ash:11.23%, ρ_b :0.29 g/cm³, U_{mf} :15 cm/sec, 原炭からの収率:65%である。

3 実験方法及び操作条件

試料は、スクリーフィーダーによって1段目に入り、賦活され、この装置の分級効果によって、賦活の進んだものはB₂を経て2段目へ移行し、さらに賦活されたのち、排出される。

この時の層内温度は、1段、2段とも900℃とした。又、温度制御は、給炭量及び外熱ヒーターを調節する事によって行なったが、この装置は安定性がよく、制御もスムーズに行なう事が出来た。この温度チャートの一例を図2に示す。

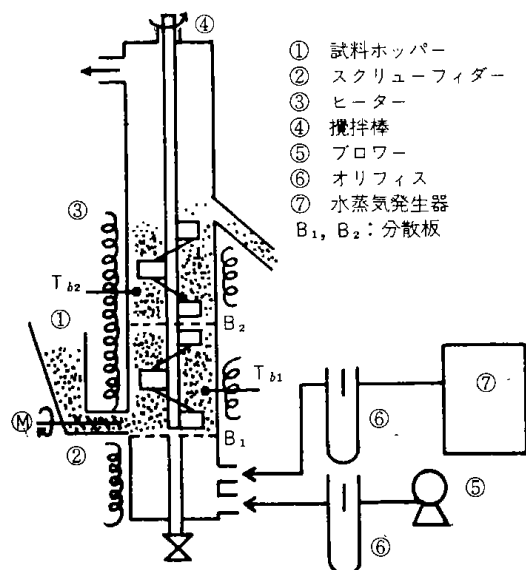


図1 実験装置

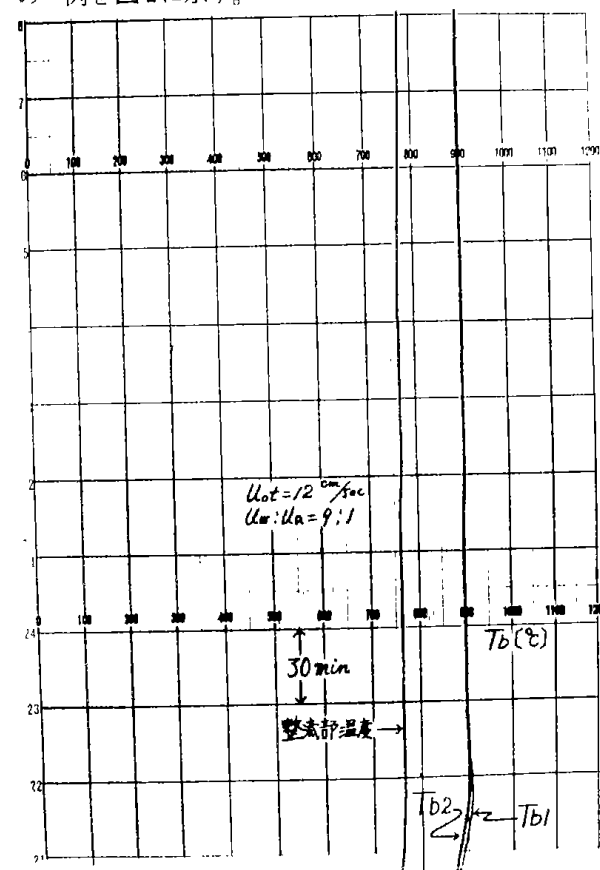


図2 温度チャート

流動化ガスは、600～800℃に加熱した水蒸気と空気の混合したもので、混合比($U_w : U_a$)を5:5, 7:3, 9:1, 及び U_{ot} ($=U_w + U_a$)を15, 14, 12, 8 cm/secと変え、これらが賦活に關与する状態について調べた。

(U_w :水蒸气流速, U_a :空气流速 cm/sec)

4 実験結果

図3に供給量Fと収率Yとの關係について示す。

U_{ot} を一定とし、混合比を変えた場合、空気比が大きい程、同じ供給量に対して収率は低下する。これは燃焼によるもので、水蒸気比を大きくするに従い収率は高くなる。混合比を一定とし U_{ot} を変えた場合も、 U_{ot} が小さい程空気の絶対量が少なくなる等によって収率は高くなる。しかし、水蒸気比を大きくする事は処理量の面では不利となる。

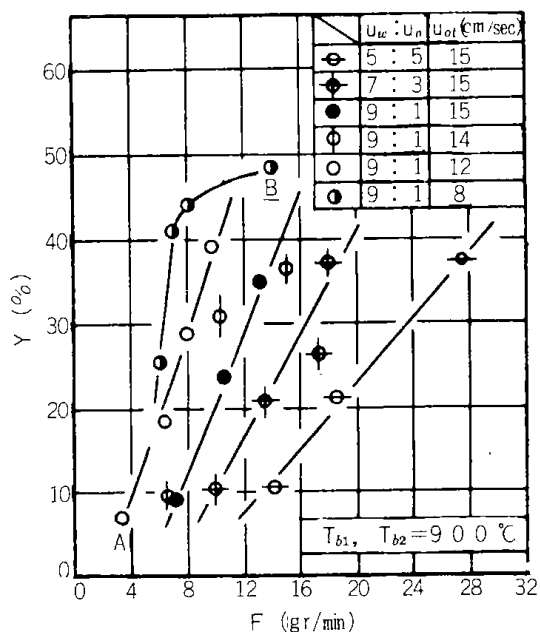


図3 F と Y

活性炭製造の際の操作条件のひとつに、粒子と賦活ガスとの接触時間がある。この接触時間は、粒子の層内平均滞留時間 $\theta = W_1/F + W_2/F_1$ で表わされる。ここに、 W_1 , W_2 はそれぞれ1段目、2段目の層内粒子重量、 F_1 は1段目から2段目へ移行する粒子の1分間当りの重量である。 F_1 は測定する事が困難であったので近似的に $\theta = (W_1 + W_2)/F$ として θ とM.B吸着量との關係を求め、それを図4に示した。図4から次の事が分る。① θ の増加と共にM.B吸着量は大きくなる。② θ が一定の場合、 U_a の割合が大きい程M.Bは急速に増加するが、図3に示すようにYは低下する。③ θ 及び混合比が一定の場合、 U_{ot} が大きい程M.Bは

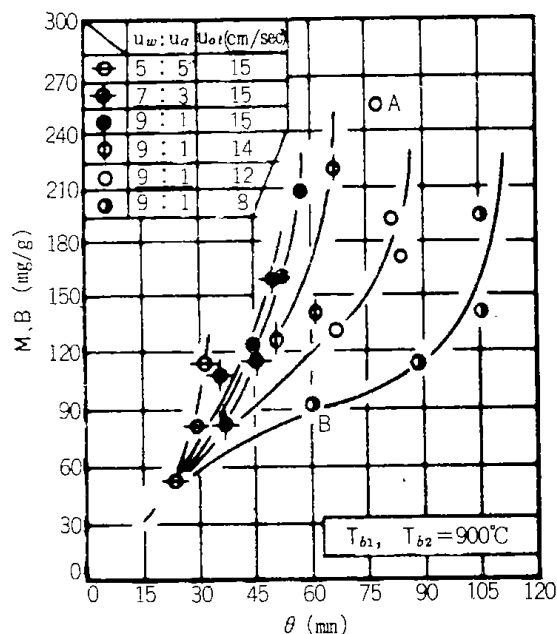


図4 θ と M.B

大きい程、図3に示すようにYは低下する。本装置を定常状態で運転するためには W_1 を一定に保つこと、即ち、2段目の分散板の下に出来る空間の長さ(L_{s1} とする)を5～10cmに保つことが必要であり、これについては既に報告した²⁾。本実験においては L_{s1} を直接測定する事は出来なかったが、1段目の圧損失から計算した結果、8～10cmとなり、その条件を満足した。図3, 4中の実験値A及びBは L_{s1} がそれぞれ26, 2cmになり不安定であった。

図5に収率Yと表面積Sとの關係の一例を示す。

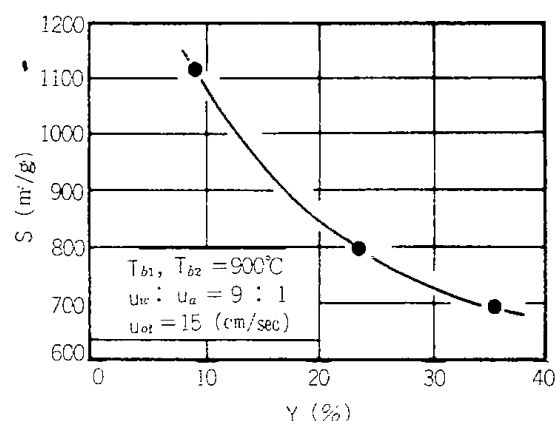


図5 Y と S

図6に収率Yとメチレンブルー吸着量M.Bの關係について示す。 U_{ot} を一定とし、混合比を変えた場合、空気比の大きい方が同じ収率に対してM.Bが小さくなる。これは灰化する事、滞留時間が短い事が原因であり、水蒸気比を大きくするに従いM.Bも大きくなる。

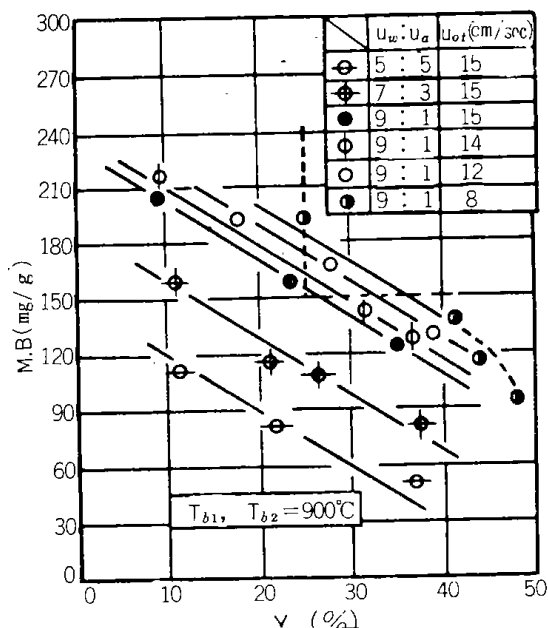


図6 Y と M.B

混合比を一定にし、 U_{ot} を変えた場合は U_{ot} の小さい方が、分級効果が良い、滞留時間が長い、灰化が少ない等によってM.Bが増大する。我々は、安価な水処理用の活性炭としてM.B. 150mg/g以上、収率25%以上のものを目的としており、図6よりこの条件を満たす活性炭が得られる事が分る。又、この図より混合比は9:1以上が良いことが分るが、これ以上水蒸気比を大きくする事は処理量が低下するので適当ではない。 U_{ot} については、8~14cm/secが適当であり、この値は分級効果の点から既報の実験結果²⁾と良い一致を示している。

以上の結果に基づき、 $U_{ot} = 12$ cm/sec、 $U_w:U_a = 9:1$ の条件で約9時間運転した場合の製品の変化を図7に示す。収率は、最初は高く次第に下がって来て飽和していると思われる。灰は次第に増化しており、このためにM.Bもピークを持って下がって来ている。又、飛び出しの灰分は製品のものに等しく、あまり灰は飛び出していない。しかし、層内残にはかなり灰分が多いことからして、この装置の分級効果により1段目に

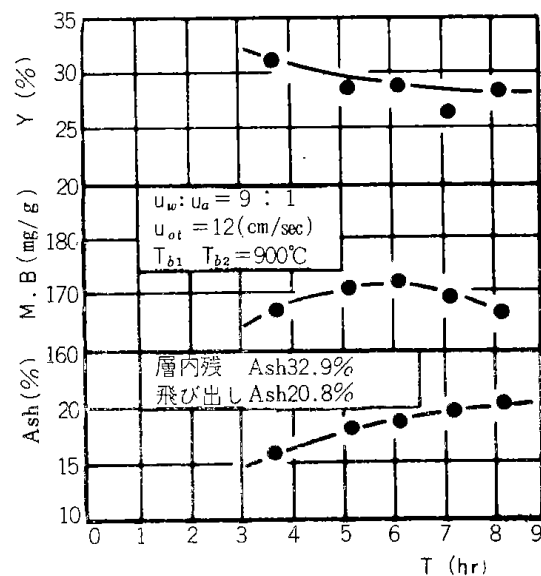


図7 長時間運転における Ash, M.B, Y の変化

残るものと推定される。このため、図6に於て $Y = 10\%$ 以下でもM.B.が下がらないのであろう。しかし、さらに長時間運転した場合、1段目に残る灰が次第に2段目へ上がって行く事は免がれない事であり、製品をチェックしながら1段目から灰抜きをする事が必要であろう。

5 結 言

- (1) 併流多段流動層を活性炭製造装置として使用した場合、安定な運転が可能であり、水処理用として十分な活性炭が得られた。
- (2) 本装置により活性炭を製造する場合の最適条件を実験的に見出した。この方法は活性炭製造法として、最も簡便で安価な方法であろう。
- (3) 試作中の大型炉(500mm ϕ)運転における操作条件の目安が得られた。

参考文献

- 1) 田崎, 河端, 三井, 化工北海道大会 1971
- 2) 河端, 田崎, 三井, 化工36年会

500mmφ 併流 2 段流動炉による活性炭の製造

河 端 淳 一・田 崎 米 四 郎・新 川 一 彦
本 間 専 治・工 藤 一 至・細 田 英 雄
石 橋 一 二・野 田 良 男・三 井 茂 夫

1 緒 言

内径100mmの亚克力樹脂製の併流3段流動層、内径105mmの併流2段賦活装置による実験で、併流多段流動層は、賦活装置として非常に有望な装置であることを見出した。本項では内径500mmの併流2段賦活装置を用いて、三井砂川炭、グリフィン炭の連続賦活試験を行なった結果について報告する。さらに、簡単な熱収支計算を行ない、検討を加えた。

2 原 料

使用した賦活用炭材は、三井砂川炭およびグリフィン炭である。三井砂川炭は当試験所の内径500mmの内熱式攪拌流動層炉で炭化した。グリフィン炭は産地オーストラリアで炭化したものを輸入し、3mm以下に篩分けして使用した。各炭材の工業分析値および性状を表1に示す。

表 1 賦活用炭材の工業分析値及び性状

	炭化温度 [°C]	ρ_b (g/cm ³)	粒径 (mm以下)	Umf (cm/sec)	W (%)	V.M. (%)	F.C. (%)	Ash (%)
三井砂川炭	450	0.33	2.4	30.0	2.2	28.9	61.3	7.5
グリフィン炭	600~700	0.65	3.0	27.0	—	20.5	75.2	4.4

3 実験装置および方法

3-1 実験装置

実験装置のフローシートを図1に示す。

A. 賦活炉本体

炉本体は内径500mm、全長2,500mmである。1段目の分散板は孔径2mm、開孔比1%、2段目の分散板は、孔径5mm、開孔比20%である。2段目の分散板は、1段目の分散板から500mmの高さに、炉頂の蓋から径10mmの鉄棒で吊り下げた。溢流管は2段目の分散板から500mmの高さにつけた。炉本体および分散板の材質はsus27である。試料は1段目の分散板の直上につけたスクリウフィダーで供給した。炉本体は、厚さ250mmのキャストブル、25mmの断熱板、岩線で逐次保温し、最後に石線テープを巻いて固定した。

B. プロパンガス燃焼炉

燃焼炉は内径450mm、長さ900mmで、耐火レンガで内張りを施した。燃焼炉の外側は、断熱板、石線テープで保温し、保温した状態での燃焼炉の外径は600mmとなった。燃焼炉から賦活炉本体へは、8インチの鋼管に50mmのキャストブルを内張りしたものを使用した。この導管の長さは450mm、保温した状態での外径は220mmである。

C. 水蒸気の径路

水蒸気発生器から賦活炉本体の間の配管用の2インチの鋼管には部分的にシースヒーターを巻いて加熱した。賦活炉に入る直前には、水蒸気加熱用のスーパーヒーターを直列に2ヶ継いでさらに加熱した。この結果、賦活炉に入る直前の水蒸気の温度は、水蒸気流速3.5~7.0cm/sec(100°C、500mmφ炉換算)で500~600°Cにすることが出来た。

3-2 実験方法

A. 運転方法

プロパン燃焼ガスにより賦活炉本体を昇温させた。炉内温度が900°Cになる迄には、約2時間を要した。その後、原料を供給しつつ水蒸気を送り、原料が2段目に上がりはじめたところで賦活ガス量および、原料供給速度を所定の値にする。1段目における賦活反応の進行に伴ない、賦活の進んだ粒子は順次2段目に移行し、2~3時間で定常状態になる。

B. 賦活ガスおよび賦活温度の制御

基本的には、原料供給速度を一定にして、プロパン燃焼ガス量および水蒸気量で1段目の温度制御を行なった。細かな温度制御は賦活ガス(プロパン燃焼ガスと水蒸気の混合ガス)中の酸素量を増減することによって行なった。このためには、プロパン燃焼用の空気

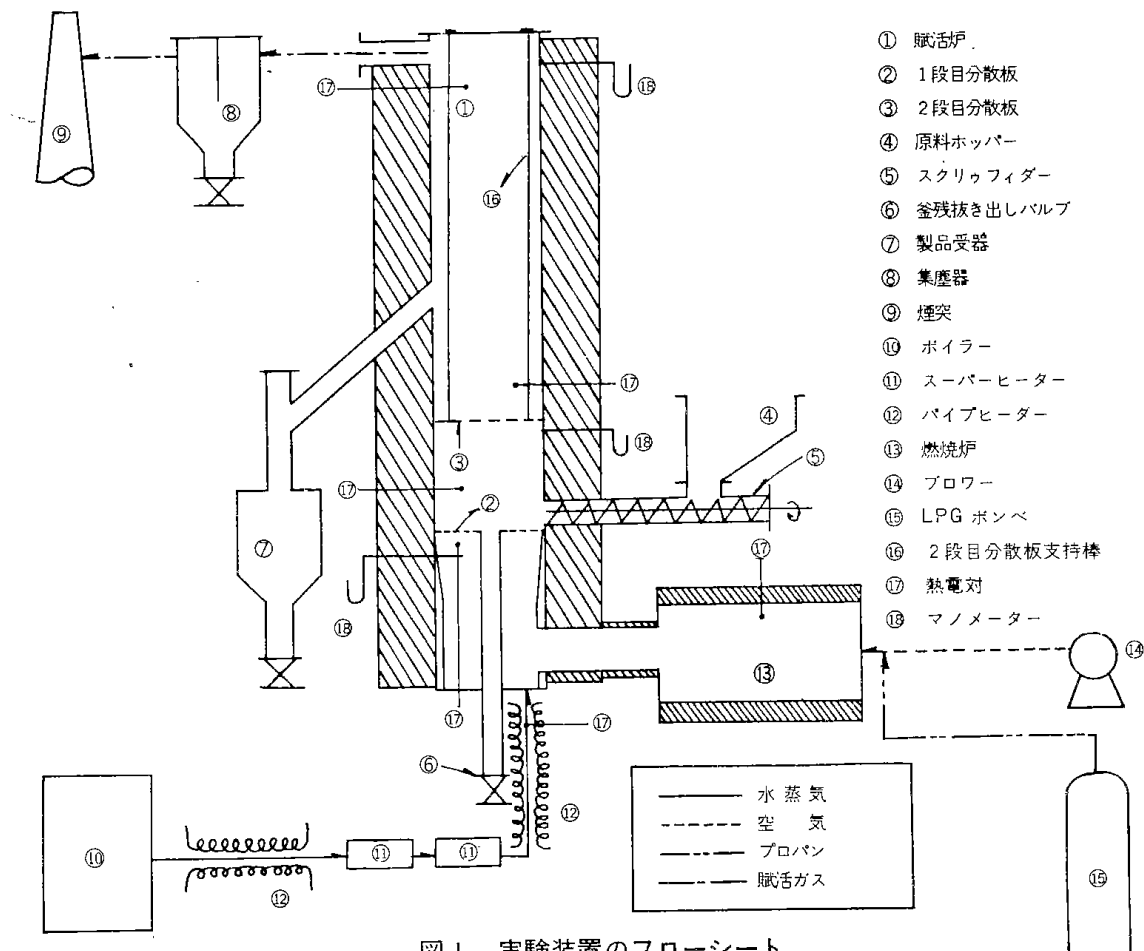


図1 実験装置のフローシート

を過剰空気とし、その量を調節した。2段目の層内温度は、1段目の層内温度に比べ、20~40℃低くなった。本実験では、2段目の層内温度の制御は行なわなかったが、それを行なうためには2段目分散板下に空気を吹込む等の方法が考えられる。

C. ガス分析

賦活ガスの分析はガスクロマトグラフィーによって行なった。1段目分散板下における賦活ガス中の酸素濃度を表2中に示した。原料炭材の酸素による燃焼を防ぐためには、この酸素量を4%以下に押えることが望ましいといわれている。2段目分散板下のガス中には、酸素は殆んど含まれていなかった。

4 実験結果

砂川炭についての実験結果を表2および図2に示す。通常の単段の連続賦活装置では、活性炭収率数%でも、M.B. 吸着能が高々100位のものが得られたにすぎなかったが、本装置によれば、M.B. 吸着能が150以上の活性炭の製造が可能であることを図は示している。M.B. 吸着能が150のところの収率が約15%と低いのは、賦活ガス中の残存酸素による炭材の燃焼、お

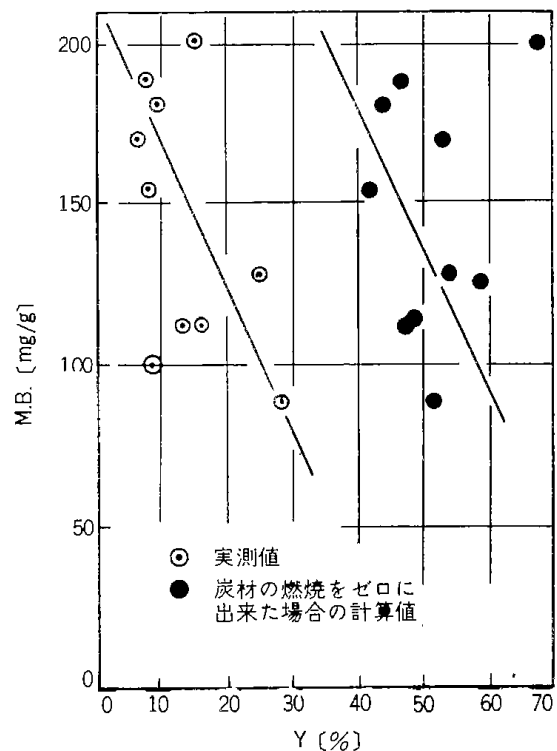


図2 YとM.B

よび粒子の飛び出しによるものである。これは、プロパン燃焼ガス量を多くすること、および、炭材の燃焼による発熱量で賦活温度を維持しようとするために起るのである。

計算結果によると、実験No.4については、燃焼した炭材は5.59 kg/hr、炭材供給量は12.5 kg/hrだから、供給炭材に対して、実に44.7%も燃焼していることになる。他の実験についても同様の計算を行なったところ、

この量は30~50%となった。

以下に行なった実験No.4についての熱収支計算によると、熱損失の合計は42,000kcal/hr、一方、炭材の燃焼による発熱量は31,300kcal/hrである。それ故、装置の改良を行なって熱損失を少なくし、炭材の燃焼を押えて、収率を上げることが可能である。

図2には、炭材の燃焼をゼロに出来た場合の収率とM.B吸着能との関係を併せて示した。但し、賦活ガス

表2 実験データ

実験No.	砂 川 炭										グライフィン炭				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
T _{b1} (°C)	900	920	890	900	900	905	940	900	920	915	895	915	880	870	870
T _{b2} (°C)	870	895	870	880	870	880	900	880	890	885	890	910	870	865	870
U _{ot} (cm/sec)	17.9	18.4	17.4	18.1	13.7	23.5	23.5	18.4	18.4	24.5	23.4	22.4	20.4	14.4	20.3
U _a (cm/sec)	14.0	14.0	13.0	11.8	10.0	17.0	17.0	14.0	14.0	17.0	17.0	16.0	14.0	14.0	14.5
U _w (cm/sec)	3.5	4.0	4.0	6.0	3.5	6.0	6.0	4.0	4.0	7.0	6.0	6.0	6.0	0	5.0
U _p (cm/sec)	0.4	0.4	0.4	0.3	0.2	0.5	0.5	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
F (kg/hr)	18.8	8.7	8.7	12.5	11.6	16.3	13.9	13.3	13.0	15.0	25.0	11.0	9.2	24.5	15.0
O ₂ (%)	3.4	3.8	2.0	6.6	7.4	2.1	1.7	2.4	4.2	1.8	6.6	5.4	4.0	4.0	2.9
Y (%)	28.5	15.0	7.3	14.0	6.6	25.0	9.7	8.3	13.2	16.0	17.0	6.7	4.0	30.5	12.7
θ (min)					78.0			35.2		24.8			127.1	121.0	129.0
M. B (mg/g)	90	201	189	127	171	129	182	155	113	114	110	175	253	80	226
W (kg)					15.0			7.8		6.2			19.5	49.3	32.1
Dust (%)						20.8	25.3		20.0	5.2	10.7	6.6	14.7	8.0	11.2
P (%Aq)	180	155	143	140	120	205	180	153	156	200	315	288	195		290
P _d (%Aq)	80	97	75	95	51	160	160	110	85	140	160	140	60		95
ΔP (%Aq)	100	58	68	45	69	45	20	43	71	60	155	148	135		195
ΔP ₁ (%Aq)	63	38	52	18	42	13	11	21	46	35	91	97	119		125
ΔP ₂ (%Aq)	37	20	16	27	27	32	9	22	25	25	64	51	16		70
t _d (°C)	910	910	920	800	780	930	960	950	900	920	850	870	890	980	900

記号説明

t_{b1} : 1段目層内温度

t_{b2} : 2 " "

U_a : LPG燃焼用空気の炉換算の速度 (N. T. P)

U_w : 水蒸気速度(100°, 1 atm基準)

U_p : LPGの炉換算の速度 (NTP)

U_{ot} = U_a + U_w + U_p

F : 炭材供給速度

O₂ : 1段目分散板下における賦活ガス中の酸素濃度

Y : 活性炭収率

θ : 炭材の平均滞留時間 ($= \frac{W}{F} \times 60$)

M. B : メチレンブルー吸着能

W : 層内粒子重量

Dust : 飛び出し粒子割合

t_d : 1段目分散板下の温度

P : 操業時の1段目分散板下の

圧損 = ΔP + P_d

P_d : 1, 2段分散板による圧損

ΔP : 1, 2段層内粒子 " "

= ΔP₁ + ΔP₂

ΔP₁ : 1段層内粒子による圧損

ΔP₂ : 2 " "

(注) W, θの数値の記入されていないものは実験を継続して行なったため、Wを測定出来なかったことによる。ΔPからWを推算しうるが、測定したWとΔPとの関係にはばらつきが大きく推算は困難である。

中の酸素が賦活反応速度を大きくするといわれているので賦活ガス中の酸素濃度をゼロにすることは好ましくないであろう。それ故、実際には両直線の間中に収率とM.B吸着能との関係が求められるであろう。

グリフィン炭については実験回数が少ないため、実験結果を参考として表2に掲げた。少ない実験から、グリフィン炭を原料とすれば、砂川炭の場合に比べ、高級な活性炭を製造するといえよう。しかしながら、最適な実験条件については、さらに検討を加える必要がある。

5 熱収支

実験No.4について計算した。以下に行なった計算によれば、熱損失の合計は43,400kcal/hrとなる。一方、熱収支表に示した熱損失は42,000kcal/hrであり、ほぼよい一致を示している。

全熱損失のうち、プロパンガス燃焼炉、および燃焼炉から賦活炉への導管からの熱損失が30,300kcal/hrと大きく、全熱損失に対し70%を占めている。この熱損失を出来るだけ小さくすることが、装置的に最も重要な課題であるといえよう。

計算基準

18℃, 1気圧の状態

大気: 18℃, 755mmHg, 湿度55%

熱収支表

(入熱)

1. プロパンガスの発熱量	46,000kcal/hr
2. 炭材のエンタルピー	0 "
3. 乾燥空気のエントルピー	0 "
4. 空気中の湿分のエンタルピー	400 "
5. プロパンガスのエンタルピー	0 "
6. 吹込み水蒸気のエントルピー	21,400 "
7. 炭材の燃焼による発熱量	31,300 "
	99,100kcal/hr

(出熱)

1. 賦活生成物のエンタルピー	600kcal/hr
2. 飛び出し粒子のエントルピー	800 "
3. 乾燥廃ガスのエンタルピー	21,600 "
4. 廃ガス湿分のエンタルピー	24,500 "
5. 炭材の水蒸気ガス反応による吸熱量	9,600 "
6. 熱損失 (差より)	42,000 "
	99,100kcal/hr

熱収支計算

(入熱の項)

1. プロパンガスはガスクロマトグラフィーによって分析したところ、その発熱量は23,000kcal/m³であった。

4. 吹込み空気11.8 cm/sec→86m³/hr→80.1 Nm³/hr
→3.34 kgmol/hr

18℃の空気の飽和水蒸気圧は15.5 mmHgであるので、湿度55%の空気中の水蒸気の圧力は

$$15.5 \times 0.55 = 8.5 \text{ mmHg}$$

よって、モル湿度は

$$8.5 \div (755 - 8.6) = 0.0114$$

よって、空気中の湿分は

$$3.34 \times 0.0114 = 0.0388 \text{ kgmol/hr} \rightarrow 0.685 \text{ kg/hr}$$

従って、空気中の湿分のエンタルピーは

$$586 (\text{kcal/kg}) \times 0.685 (\text{kg/hr}) = 400 \text{ kcal/hr}$$

5. プロパンガス中の湿分は無視する

6. 吹込み水蒸気は100℃で流量測定を行ない、その後パイプヒーター、およびスーパーヒーターで550℃まで加熱した。

$$\text{吹込み水蒸気 } 6 \text{ cm/sec} \rightarrow 43 \text{ m}^3/\text{hr} \rightarrow 31.5 \text{ Nm}^3/\text{hr} \rightarrow 1.4 \text{ kgmol/hr} \rightarrow 25.3 \text{ kg/hr}$$

18℃における蒸発潜熱は

$$586 \times 25.3 = 14,800 \text{ kcal/hr}$$

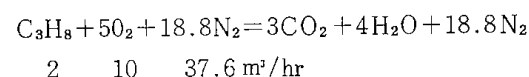
水蒸気の18～550℃加熱に要する感熱は、水蒸気の平均比熱が0.49 kcal/kg℃=8.8 kcal/kgmol℃であるので

$$1.4 \times 8.8 \times (550 - 18) = 6,600 \text{ kcal/hr}$$

従って、吹込み水蒸気のエントルピーは

$$14,800 + 6,600 = 21,400 \text{ kcal/hr}$$

7. プロパンガスの完全燃焼方程式は



吹込み空気は86 m³/hrであるので

86 - (10 + 37.6) = 38.4 m³/hrが過剰空気、このうち38.4 × 0.21 = 8.1 m³/hrが賦活ガス中に含まれる未反応の酸素となる。廃ガス中の酸素濃度はゼロであるから、この酸素は全て炭材と反応したと考えられる。よって、消費した炭素は、

$$0.34 \times 12 = 4.08 \text{ kg/hr}$$

原料炭材の元素分析は

C	H	O	水分	灰分	
73.08	3.36	7.26	7.52	8.78	%

であるので、消費した炭材は

$$4.08 \div 0.73 = 5.59 \text{ kg/hr}$$

従って炭材の燃焼による発熱量は

$$5,600 \times 5.59 = 31,300 \text{ kcal/hr}$$

なお、1, 2, 5, については基準温度18℃、室温18℃、であるのでエンタルピーはゼロとなる。

(出熱の項)

1. 炭材処理量=12.5 kg/hr, 収率=14%

よって賦活生成物は $12.5 \times 0.14 = 1.76 \text{ kg/hr}$

生成物の比熱 $C_{pc} = 0.373 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}$

従って、生成物のエンタルピーは

$$0.373 \times (900 - 18) \times 1.76 \div 600 \text{ kcal/hr}$$

2. 飛び出し粒子を他の実験結果を参考にして、原料に対し20%とすると、エンタルピーは

$$0.373 \times (900 - 18) \times 12.5 \times 0.2 \div 600 \text{ kcal/hr}$$

3. $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 + 18.8\text{N}_2 = 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 18.8\text{N}_2$

$$2 \quad 10 \quad 37.6 \quad 6 \quad 8 \quad 37.6 \text{ m}^3/\text{hr}$$

吹込み空気は $86 \text{ m}^3/\text{hr}$ であるので、 $38.4 \text{ m}^3/\text{hr}$ が過剰空気となり、このうち $38.4 \times 0.79 = 30.3 \text{ m}^3/\text{hr}$ が N_2 である。従って廃ガス中の N_2 は

$$37.6 + 30.3 \div 60 \text{ m}^3/\text{hr}$$

廃ガス組成は、この量を基本にし、本報告の(630℃)の流動炉による活性炭の製造から求め表3に示した。

表3 廃ガス量及びエンタルピー

	%	m ³ /hr	Nm ³ /hr	kgmol/hr	C _p [kcal/kgmol ^o C]	エンタルピー kcal/hr
CO ₂	7.0	6	5.6	0.25	11.75	2,200
N ₂	75.0	68	63.3	2.83	7.40	15,700
CO	9.0	8	7.5	0.34	7.50	1,900
H ₂	9.0	8	7.5	0.34	7.08	1,800

4. 賦活ガス中の湿分は

吹込み水蒸気 1.40 kgmol/hr

空気中湿分 0.04 "

プロパン燃焼による湿分 0.33 "

$$1.77 \text{ kgmol/hr}$$

賦活反応を単純に $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ と考えると、炭材と反応する水蒸気は CO , H_2 と等モルであるから、表3により 0.34 kgmol/hr となる。従って、廃ガス中の未反応の水蒸気量は $1.77 - 0.34 = 1.43 \text{ kgmol/hr} \rightarrow 25.74 \text{ kg/hr}$

18℃に於ける蒸発潜熱は

$$586 \times 25.74 \div 60 = 2,500 \text{ kcal/hr}$$

770℃迄加熱するに要する感熱は

$$1.43 \times (770 - 18) \times 8.8 \div 60 = 9,500 \text{ kcal/hr}$$

従って、廃ガス中湿分のエンタルピーは

$$15,000 + 9,500 = 24,500 \text{ kcal/hr}$$

5. 炭材との水性ガス反応に使用された水蒸気は

$$0.34 \text{ kgmol/hr}$$

従って吸熱量は

$$0.34 \times 28,200 = 9,600 \text{ kcal/hr}$$

- 6-1, 賦活炉本体からの熱損失

- 6-1-1, 賦活炉壁からの熱損失

賦活炉の保温に使用した保温材の厚さ、熱伝導度を表4に示す。

この3種類の保温材を順次施した結果、外壁温度は、1段目分散板から炉頂迄(1.8 m) 約50℃、分散板から下(0.7 m) は約40℃となった。

表4 賦活炉本体の保温材

使用した保温材	厚さ [mm]	熱伝導度 [kcal/mhr ^o C]
キャストブル	250	0.80
断熱板	25	0.04
岩綿	25	0.04

管長1 m当りのキャストブルの平均伝熱面積は、対数平均をとると

$$\frac{\pi(1 - 0.5)}{2.3 \log(1/0.5)} \times 1.0 = 2.26 \text{ m}^2$$

従って、キャストブルの伝熱抵抗は

$$R_1 = \frac{0.25}{0.80 \times 2.26} = 0.14$$

断熱板と岩綿は熱伝導度が同じであるので、合せて考える。管長1 m当りの平均伝熱面積は、外径と内径の比が小さいから算術平均をとると

$$\frac{\pi(1.1 + 1.0)}{2} \times 1.0 = 3.3 \text{ m}^2$$

従って、断熱板と岩綿を合せたものの伝熱抵抗は

$$R_2 = \frac{0.05}{0.04 \times 3.30} = 0.38$$

それ故、各保温材間の接触抵抗を無視すると、全抵抗は $R_T = R_1 + R_2 = 0.14 + 0.38 = 0.52$

よって、分散板から上の熱損失は、炉内温度が900℃だから

$$q_1 = \frac{900 - 50}{0.52} \times 1.8 = 2,900 \text{ kcal/hr}$$

分散板から下の熱損失は、分散板炉内温度が800℃だから

$$q_2 = \frac{800 - 40}{0.52} \times 0.7 = 1,000 \text{ kcal/hr}$$

すなわち、賦活炉壁からの熱損失は3.900 kcal/hr となる。

6-1-2. 賦活炉上部からの熱損失

賦活炉上部の蓋からの熱損失は、自然対流によるものと、輻射によるものとの和で求める。

(自然対流による熱損失)

賦活炉上部の蓋の表面温度は約700°Cとなった。

$$G_r \cdot P_r = \frac{g D^3 \rho^2 \beta \Delta t}{\mu^2} \cdot \frac{C_p \mu}{\lambda}$$

$$= \frac{1.27 \times 10^8 \times 0.5^3 \times 0.55^2 \times 3.67 \times 10^{-3} \times 680 \times 0.25}{1.15 \times 10^{-1} \times 3.9 \times 10^{-2}}$$

$$= 6.5 \times 10^8$$

$10^4 < G_r \cdot P_r < 10^9$ なので、水平上向き熱面の自然対流の境膜伝熱係数 h は

$$h = 1.1 \times (\Delta t)^{1/4}$$

$$= 1.1 \times (678)^{1/4}$$

$$= 9.7 \text{ kcal/m}^2 \text{ hr}^\circ \text{C}$$

よって放熱 q は

$$q = h \cdot \frac{\pi}{4} D^2 \cdot \Delta t$$

$$= 9.7 \times 0.2 \times 678$$

$$= 1,300 \text{ kcal/hr}$$

ここに

G_r : Grashof数

P_r : Prandtle数

g : 重力の加速度 [m/hr²]

D : 炉の直径 [m]

ρ : 空気の密度 [kg/m³]

β : 空気の体膨張係数 [1/°C]

Δt : 放熱面と室温との温度差 [°C]

μ : 空気の粘性係数 [kg/mhr]

C_p : 空気の定圧比熱 [kcal/kg°C]

λ : 空気の熱伝導率 [kca/mhr°C]

但し、 ρ, μ, C_p, λ は放熱面温度と室温との平均温度に於ける値を用いた。

(輻射による熱損失)

輻射による熱損失は次式で与えられる。

$$q_r = 4.88A[(T_1/100)^4 - (T_2/100)^4] \times F_A \cdot F_E$$

ここに

A : 放熱面積 [m²]

T_1 : 放熱面温度 [°K]

T_2 : 室温 [°K]

F_2 : 角係数 [—]

F_A : 黒度係数 [—]

輻射の反射面を考慮する必要がないから、輻射による熱損失は、この場合、空洞内に小さい物体が存在

する場合と考えられ、 $F_A = 1, F_E = \varepsilon$ (放熱面の黒度) として計算できる。

$$A = 0.2 \text{ m}^2$$

$$T_1 = 973^\circ \text{K}$$

$$T_2 = 291^\circ \text{K}$$

$$\varepsilon = 0.6 \text{ を式(1)に代入して}$$

$$\therefore q_r = 4.88 \times 0.2 \times (9.73^4 - 2.91^4) \times 0.6$$

$$= 5,200 \text{ kcal/hr}$$

6-1-3. 賦活炉下部からの熱損失

賦活炉下部には、層内残粒子の抜き出しパイプ、水蒸気吹込み用パイプ、熱電対およびガスサンプリングのためのパイプがとりつけられている。ここでは平面として取扱計算する。賦活炉下部の表面温度は約700°Cであった。

(自然対流による熱損失)

$G_r \cdot P_r$ の値は6-1-2に於ける値と同じく、 6.5×10^8 である。水平下向き熱面の自然対流の境膜伝熱係数 h は

$$h = 0.6 (\Delta t/D)^{1/4} = 0.6 (678/0.6)^{1/4}$$

$$= 3.5 \text{ kcal/m}^2 \text{ hr}^\circ \text{C}$$

よって放熱 q は

$$q = 3.5 \times 0.2 \times 678 = 500 \text{ kcal/hr}$$

(輻射による熱損失)

賦活炉下部には水蒸気加熱用のスーパーヒーター、パイプヒーター等が置かれているので、精確な輻射の計算は困難である。ここではそれらを無視して平らな床(コンクリート)として扱う。

賦活炉下部と床との距離は1 mであるので、角係数 $F_A = 0.4$ となる。黒度係数 F_E は放熱面の黒度 ε_1 と、床の黒度 ε_2 との積とすることが出来る。よって、

$$F_E = 0.8 \times 0.8 = 0.64$$

$$A = 0.2 \text{ m}^2$$

$$T_1 = 973^\circ \text{K}$$

$$T_2 = 291^\circ \text{K} \text{ を式(1)に代入して}$$

$$q_r = 4.88 \times 0.2 \times (9.73^4 - 2.91^4) \times 0.4 \times 0.64$$

$$= 2,200 \text{ kcal/hr}$$

6-2. プロパンガス燃焼炉からの熱損失

6-2-1. 燃焼炉前面部分からの熱損失

プロパンガス燃焼炉前面は、点火するのに取りはずしの出来る蓋をつけたので、保温しなかった。そのため、燃焼炉前面はその中心部を除き約800°Cとなった。その面積は $A = 0.2 \text{ m}^2$ である。

燃焼炉内の温度は精確に測定することが出来ないの、燃焼炉の表面温度を測定し、自然対流によるも

のと、輻射によるものとに分けて熱損失を求める。

(自然対流による熱失)

$$G_r \cdot P_r = \frac{1.27 \times 10^8 \times 0.6^3 \times 0.51^2 \times 3.67 \times 10^{-3} \times 778 \times 0.26}{1.3 \times 10^{-1} \times 4.6 \times 10^{-2}}$$

$$= 8.8 \times 10^8$$

$10^4 < G_r \cdot P_r < 10^9$ なので、垂直面の場合の自然対流の境膜伝熱係数 h は

$$h = 1.2 \times (\Delta t / D)^{1/4} = 1.2 \times (778 / 0.6)^{1/4}$$

$$= 7.2 \text{ kcal/m}^2 \text{hr}^\circ \text{C}$$

よって放熱 q は

$$q = 7.2 \times 0.2 \times 778$$

$$= 1,100 \text{ kcal/hr}$$

(輻射による熱損失)

$$A = 0.2 \text{ m}^2$$

$$T_1 = 1073^\circ \text{K}$$

$$T_2 = 271^\circ \text{K}$$

$\varepsilon = 0.6$ を式(1)に代入して

$$\therefore q_r = 4.88 \times 0.2 \times (10.73^4 - 2.91^4) \times 0.6$$

$$= 7,600 \text{ kcal/hr}$$

6-2-2. 燃焼炉壁からの熱損失

燃焼炉壁表面温度は約 400°C であった。

$$G_r \cdot P_r = \frac{1.27 \times 10^8 \times 0.6^3 \times 0.72^2 \times 3.67 \times 10^{-3} \times 378 \times 0.25}{9.4 \times 10^{-2} \times 3.2 \times 10^{-2}}$$

$$= 6.6 \times 10^9$$

$10^9 < G_r \cdot P_r < 10^{12}$ なので、円筒の場合の自然対流の境膜伝熱係数 h は

$$h = 1.1 \times (\Delta t)^{1/4} = 1.1 \times (378)^{1/4} = 8.0 \text{ kcal/m}^2 \text{hr}^\circ \text{C}$$

$$\therefore q = 8.0 \times \pi \times 0.6 \times 0.9 \times 378 = 5,200 \text{ kcal/hr}$$

(輻射による熱損失)

$$A = 1.7 \text{ m}^2$$

$$T_1 = 623^\circ \text{K}$$

$$T_2 = 291^\circ \text{K}$$

$\varepsilon = 0.96$ を式(1)に代入して

$$\therefore q_r = 4.88 \times 1.7 \times (6.23^4 - 2.91^4) \times 0.96$$

$$= 11,300 \text{ kcal/hr}$$

6-3. プロパンガス燃焼炉出口から賦活炉本体に入るまでの間の導管からの放熱

導管は保温した外径 220 mm 、長さ 450 mm 、表面温度は約 500°C である。

(自然対流による熱損失)

$$G_r \cdot P_r = \frac{1.27 \times 10^8 \times 0.22^3 \times 0.65^2 \times 3.67 \times 10^{-3} \times 478 \times 0.25}{1.0 \times 10^{-1} \times 3.4 \times 10^{-2}}$$

$$= 4.0 \times 10^7$$

$10^3 < G_r \cdot P_r < 10^9$ なので、内筒の場合の自然対流の境膜伝熱係数 h は

$$h = 1.1 \times (\Delta t / D)^{1/4} = 1.1 \times (478 / 0.22)^{1/4}$$

$$= 7.6 \text{ kcal/m}^2 \text{hr}^\circ \text{C}$$

$$\therefore q = 7.6 \times \pi \times 0.22 \times 0.45 \times 478$$

$$= 1,100 \text{ kcal/hr}$$

(輻射による熱損失)

$$A = 0.32 \text{ m}^2$$

$$T_1 = 723^\circ \text{K}$$

$$T_2 = 291^\circ \text{K}$$

$\varepsilon = 0.96$ を式(1)に代入して

$$\therefore q_r = 4.88 \times 0.32 \times (7.23^4 - 2.91^4) \times 0.96$$

$$= 4,000 \text{ kcal/hr}$$

養豚センター排泄物の処理に関する研究

—し尿汚泥炭化物を原料とする

工業用吸着材の製造法—

石橋一二・野田良男・三井茂夫

佐々木信子* 矢本有季朗** (*片倉チッカリン **矢本商事)

はじめに

近年公害による急速な環境汚染が大きく問題となり70年代における、人間環境改善の研究面での重要な課題となっている。産業の発達、大気、水に対してあらゆる面から、各種の汚染をもたらす、特に弱質河川である日本の河川は、著しい被害をもたらしている。その中で特に工場廃水等の処理技術に関して、公害資料の中心的需要増加が見込まれる活性炭素は、今後が期待されている。

活性炭素、即ち活性炭は従来、種々の方法で製造されているが、その出発原料である炭素源に各様のものがあって、かつこれらの熱的履歴によってまたその賦活工程等にも関連し、種々の性質を有する吸着材となる。活性炭の製造に関しては、これらの性質いわゆる選択吸着性と用途との関係を無視することはできなく、注意する必要がある。

従来活性炭素の製造法は大別して、炭化、賦活工程の2工程に分けられ、炭化、賦活方法はさまざまな方法があるが、今回は主に流動化法による方法について検討を行なった結果を中心に述べる。

炭材には、養豚センターにおける排泄物を使用した、近年養豚における排泄物が、人間の15倍とも言われ、これらは河川において汚染源になることから処理方法の一端として、流動化法による活性炭の製造を試み検討した。

1 原料

実験に使用した原料は、茨城県玉川農協養豚センターの排泄物、(主残渣分)をロータリドライヤーで水分を9.5%程度に乾燥し2%以下のものを使用した。原料の工業分析値を表1に示す。

2 炭化

表1に示した原料について、直径300mm長さ1,200mm、

表1 工業分析結果

	W %	VM %	FC %	Ash %
原料	9.5	6.91	15.7	5.7
炭化物	3.7	23.5	54.2	18.6

外熱横型回転炉によって乾留を行なった。試料は、1回の挿入量10kg、炭化時間5時間、炭化温度炉壁600℃、重油5.3ℓ/hr、368円/6hrの条件で炭化を行ない、収率は35%であった。図1に乾留炉の概要を示す。

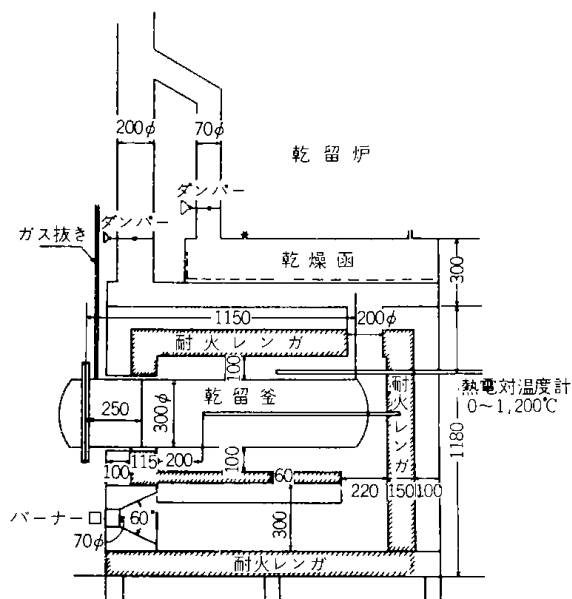


図1

2-1 炭化条件の設定

図1に示す乾留炉による炭化温度の設定は、原料中の揮発分がある程度残留することが望ましく原料の、熱天秤による、N₂、および空気中での重量減少率を求め、炭化温度の設定の参考とした、図2は、応用理化学の熱天秤による炭化温度とその重量減少率の関係である。N₂中における重量減少率は、リグニンの分解点近傍で急激な重量減少を示していることから500~600

℃の乾留条件である程度残留揮発分を有し安定した製品を排出することがうかがわれる。

2・2 賦活装置

賦活装置、および賦活方法は、前報¹⁾に示した方法によって行なった即ち装置は石英製で中心部に分散板を有する、外熱制御による回分式流動層によった、賦活ガスは水蒸気で1.5g/minにより、反応管に投入する試料は40gとした。図3に賦活装置の概要を示す。

2・3 賦活物の試験法

メチレンブルー吸着量、表面積、 I_2 吸着量は、前報¹⁾によって測定した。

3 実験結果および考察

3・1 収率と賦活時間

図4に収率と賦活時間の関係を示す、各賦活温度において石炭系に比べ可成り反応速度は大きく、他の木質系と略同程度の結果であり、また賦活温度の高い程反応速度が大きいのは、他の原料と同じであった(図4)。また図5に収率と賦活時間の関係をpwc(豚糞原料)のみについて示した。賦活時間は800℃で50min、850℃では40minおよび900℃で20min程度で反応が終了している。

3・2 メチレンブルー吸着量(MB)

各賦活温度におけるメチレンブルー吸着量と賦活時間(θ)の関係を図6に示す。賦活時間に対するメチレ

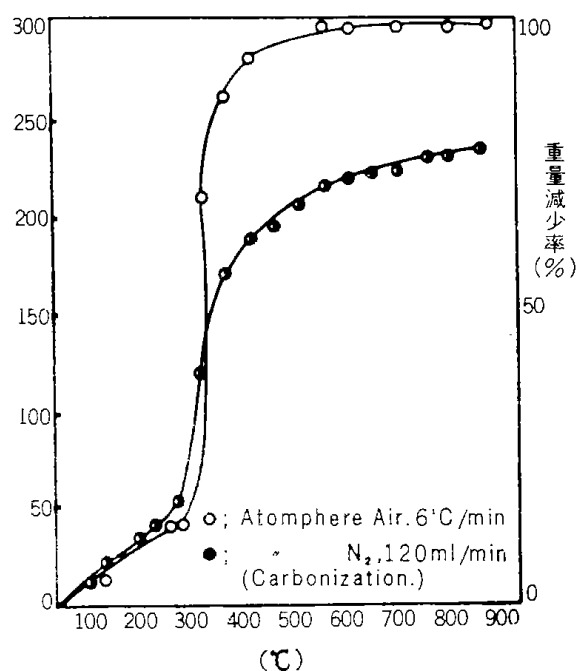


図2 熱天秤による分解曲線

ンブルーの増加状態も他の木質系原料とほぼ同程度の値を示している。

次に賦活時間に対応する最大メチレンブルー吸着量について示すと

800℃ $\theta \approx MB, 148mg/g$ $Y_1 = 20\%$

850℃ $\theta \approx MB, 160mg/g$ $Y_1 = 20\%$

900℃ $\theta \approx MB, 180mg/g$ $Y_1 = 53\%$

であった。

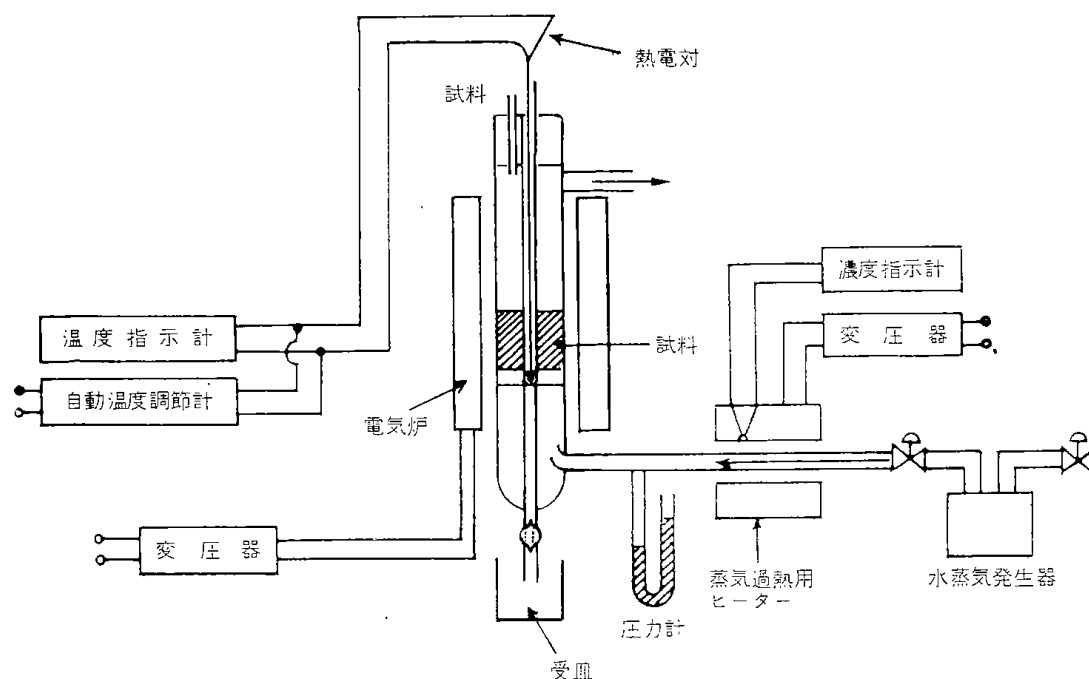
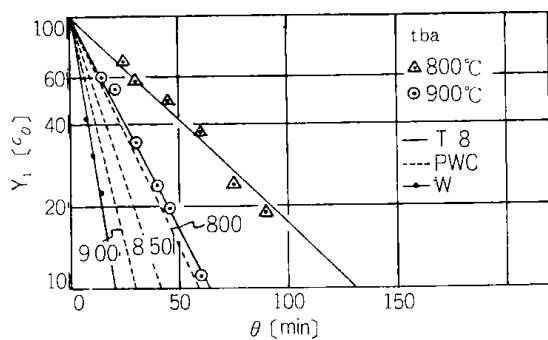
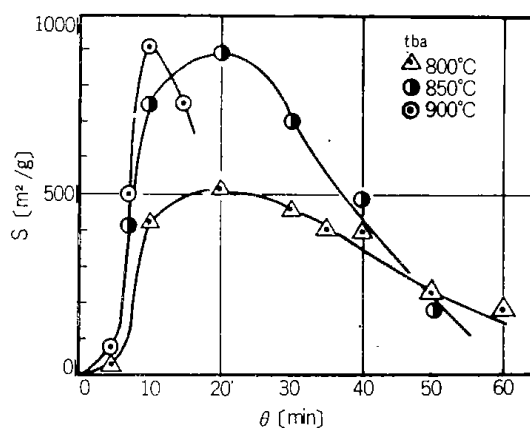
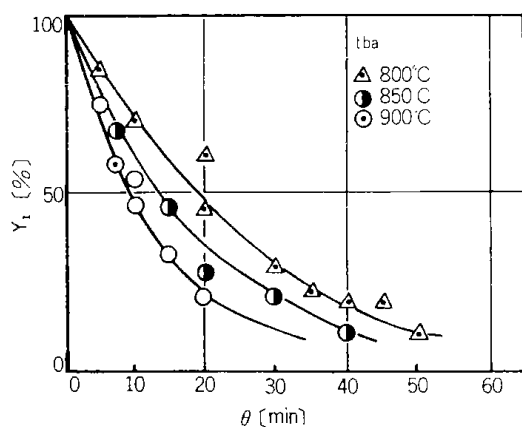
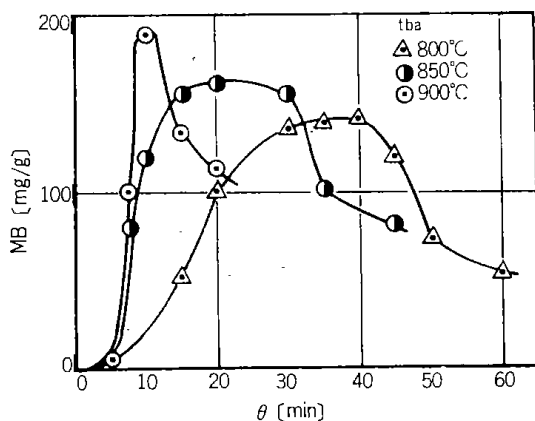


図3 小型回分式流動賦活装置

図4 W, T-8, PWC, $Y_2-\theta$ の比較図7 $S-\theta$ 図5 $Y_1-\theta$ 図6 $MB-\theta$

3.3 表面積(S)と賦活時間

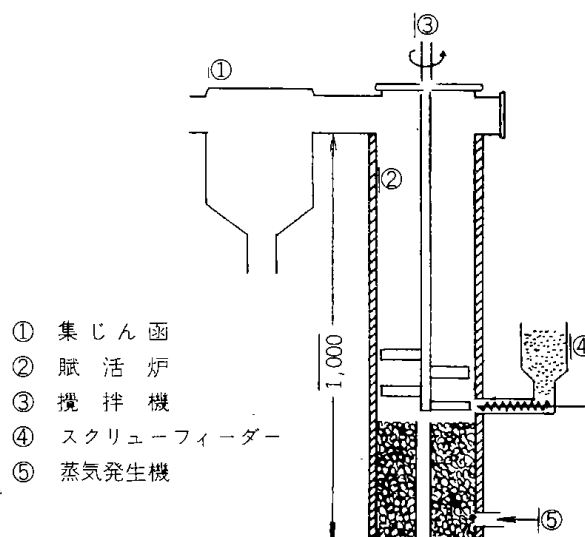
メチレンブルー吸着量と賦活時間の関係に示す傾向と同様に賦活時間の増加により表面積は増大し、賦活温度、850、900℃で 900 m^2/g の値を示した。図7に結果を示した。

4 105 ϕ : 流動賦活試験

40 ϕ 流動賦活試験結果より賦活温度 850℃における実験を中心に試験を行ない、かつ用途開発を含めた試験検討を行った。

4.1 実験方法

105 ϕ の流動賦活装置のフローシートを図8に示す。試料供給量は1回300gr、水蒸気 5 cm/sec、賦活温度は 850、900℃の2点によった。生成物は40 ϕ と同様の試験を行なった。

図8 105 ϕ 賦活炉

4.2 試験結果

図9,10,11,12および13に各賦活温度における、賦活時間と収率、メチレンブルー吸着量、かさ密度、沃素吸着量の関係を示した。各試験結果は全般的には40 ϕ 流動賦活装置による結果と同様な傾向を示し即ち賦活

温度850, 900°Cでメチレンブルー吸着能は, 180~200 mg/g 沃素吸着では約1,000 mg/g の値を示す。また沃素吸着では沃素の分子径が小さいことから賦活時間がメチレンブルー吸着より早く最大値を示す賦活時間が短いことがうかがわれる。

次に図13のメチレンブルー吸着量と収率の関係では原炭からの収率 Y_2 , 炭材からの収率 Y_1 を示すが, 各賦活温度に関係なく直線傾向を示しこれらの直線関係は石炭系で示した結果と近似した傾向を示した。

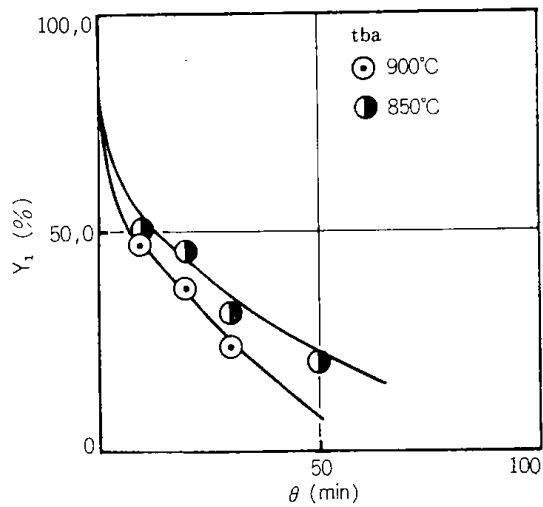


図9 105%φ炉による $\theta \sim Y_1$ の関係

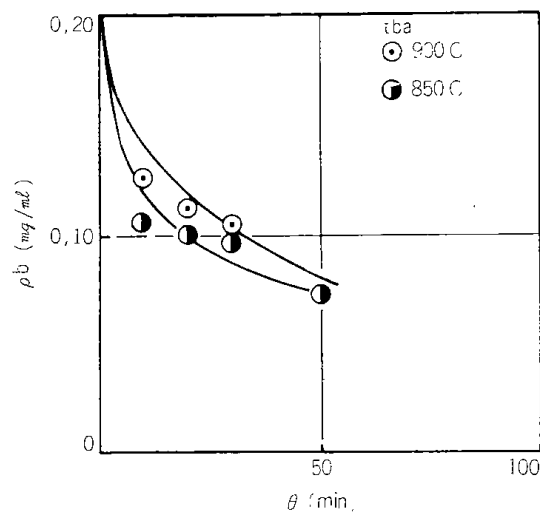


図10 105%φ炉による $f_b \sim \theta$

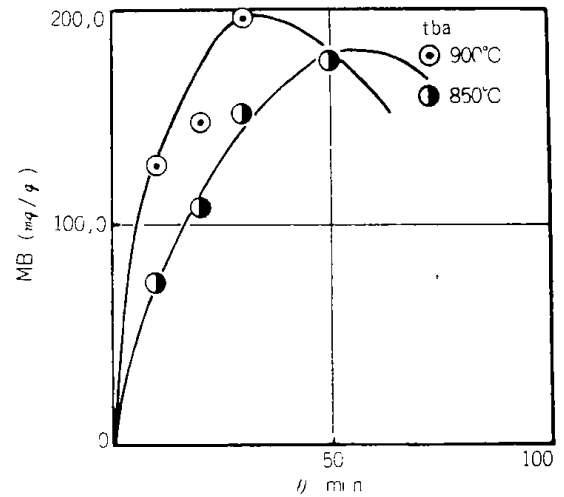


図11 105%φによる $\theta \sim MB$ の関係

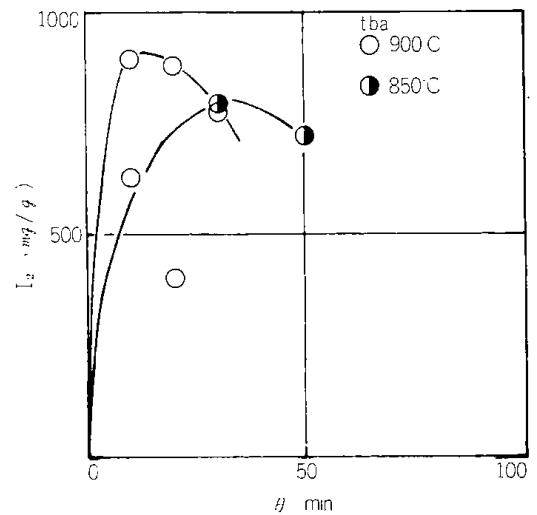


図12 105%φ炉による $I_2 \sim \theta$

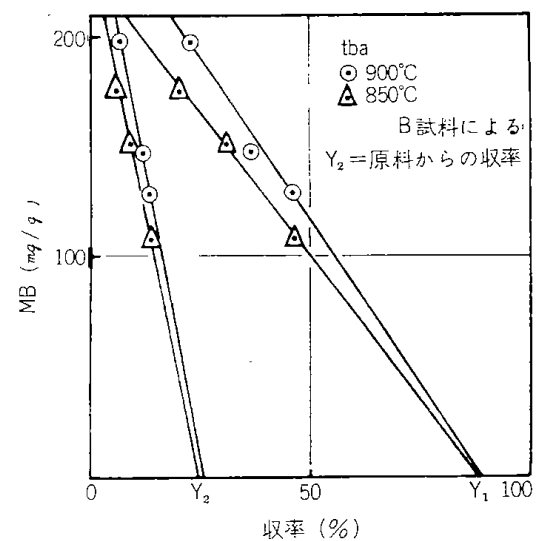


図13 105%φ炉による $Y_1 \cdot Y_2$ の関係

5 メチレンブルー等温吸着線および単一接触吸着試験

メチレンブルーによる等温吸着線

試験液（メチレンブルー濃度300mg/ℓ）に活性炭0.1～0.6gを入れ30分振盪後、分光光度計によって吸着量を求め、Freundlichの式に従いそれぞれX/M, Coの値を求めた、この時のXは吸着量Mは活性炭量, Coは残存濃度である。図14, 15に40%φ, 105%φにおける吸着等温線を示した。表2にその時の結果を示す。いずれも良好な結果を示している。参考に市販品との比較結果を図16に示す。

6 カラム試験

濃度300mg/ℓのメチレンブルー溶液によって単一接触吸着試験を参考試験として行なった。

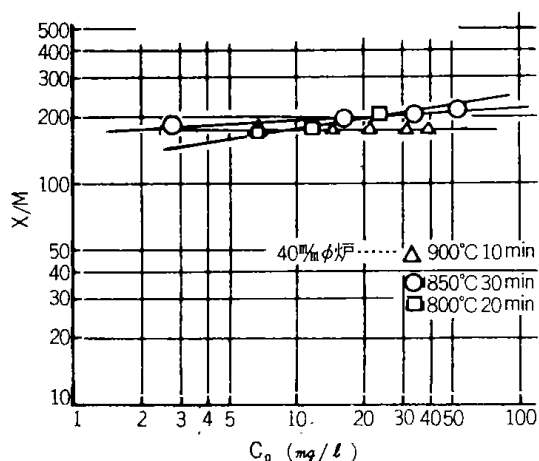


図14 メチレンブルー吸着Freundlich 吸着等温線

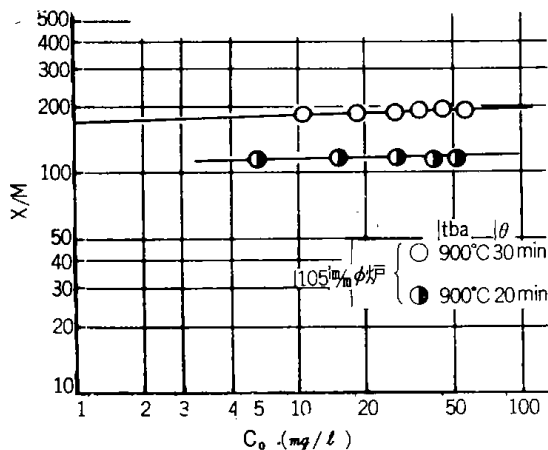
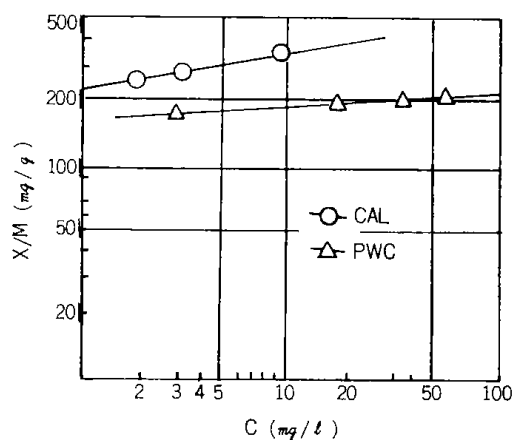


図15 メチレンブルー吸着Freundlich等温吸着

図17は試験装置の概要である。カラム直径15%, 活性炭層高30cmとして流量1ℓcc/min, 流速0.1cm/secの条件により破過点0.01とした場合の破過点に至るまでの総流量を求めた図18。その結果300mg/ℓのメチレンブルー溶液を1ℓ処理するに必要な活性炭量は表2に示す値を示した。

表2

	カラム試験	等温吸着線
市 販 品	2.4 g / ℓ	1.2 g / ℓ
当所賦活物	1.9 g / ℓ	1.7 g / ℓ



$$\frac{X}{M} = KC C^{1/n}$$

$$\log \frac{X}{M} = \log K + \frac{1}{n} \log C$$

図16 Freundlich 吸着等温線

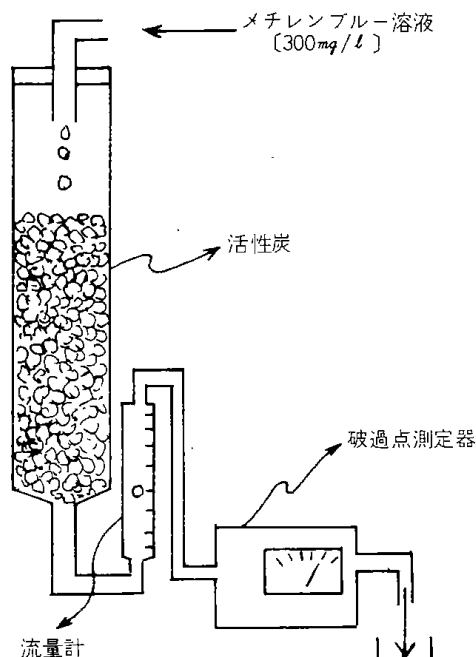


図17 単一接触吸着試験装置

これらの実験結果より、豚排泄物炭化物は、他の木質系素灰と略同様に取扱い、活性炭原料として充分価値のあるものであることを示した。

7 流動層による炭化物の賦活試験

前述の固定層による炭化物の賦活結果に比較のため、新川²⁾らによる流動層による炭化物を原料とした賦活試験を105%φの賦活装置により実験を行なった。図19に賦活時間 θ とメチレンブルー吸着能MBの結果を示したが、KR（固定層乾留物を流動層で賦活）とR-R（流動層乾留物をさらに流動層で賦活したもの）の比較では、R-Rが比較的早くメチレンブルー吸着能が最大値に到する時間が早い、またメチレンブルー吸着能と炭化物からの収率 Y_1 の関係では図20に示すように、R-Rが良好な結果を示したことからさらにスケールアップ等による検討を加えることにより良好な結果をもたらすと考えられた。

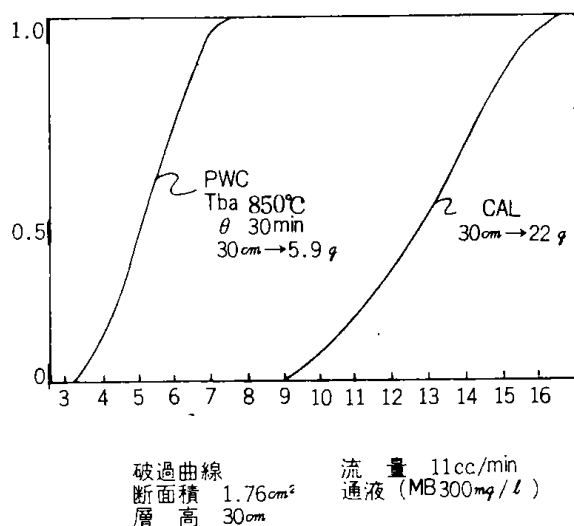


図18 破過曲線

文 献

- ① 石橋, 野田, 三井, 日化24年会要旨集
- ② 新川, 細田, 三井, 化工35年会要旨集

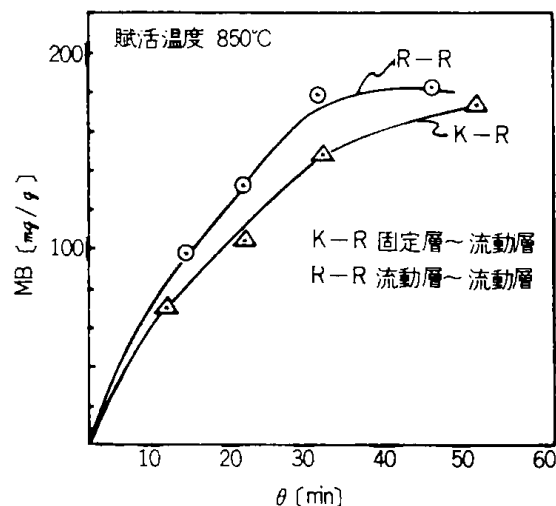


図19 105%φ流動層による賦活

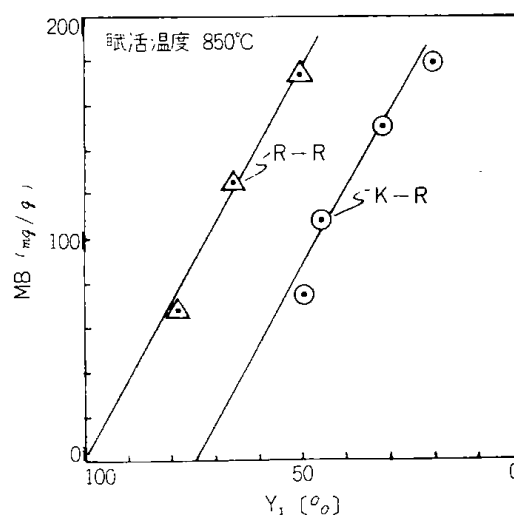


図20 105%φ流動層による賦活

豚糞の流動炭化

新川一彦・本間専治・三井茂夫

矢本有季朗 (矢本商事KK)

1. ま え が き

最近、養豚事業は、集中大型化して、数万頭を飼育するセンターが出現している

従って、その排泄物も多大の量であって、その処理法が問題となっている。そこで、その豚糞を原料として、活性炭にする事が企画されたので、活性炭製造の前処理である炭化工程を、流動化法により行なったので、報告する。

2. 原 料

原料は、養豚センターにおける豚糞で、天日乾燥したものを、さらに、ロータリーキルンで、水分9.5%程度に乾燥し、2%以下のものを使用した。

表1に、原料の工業分析値ならびに、炭化物の工業分析値と U_{mf} の一例を示した。

原料の U_{mf} については、吹抜け等のため、測定できなかった。表2に、原料及び、炭化物の粒度分布を示した。

表1 工業分析値

	原 料	炭 化 物
水 分	9.5%	3.7%
揮 発 分	69.1%	23.5%
固 定 炭 素	15.7%	54.2%
灰 分	5.7%	18.6%
U_{mf}	—	18cm/sec

表2 粒度分布 (重量%)

mesh	+10	-10+16	-16+28	-28+42	-42
原 料	5.6	25.7	44.2	19.3	5.2
炭 化 物	0.5	2.5	54.6	27.1	15.3

3. 実験装置

実験装置は図1に示すもので、径155mmφ、層高300mm、分散板は、孔径2mm、開孔比1%である。

攪拌機回転数は、80 r.p.m である。

原料は、スクリュウフィーダーにて炉内に入り、炭化

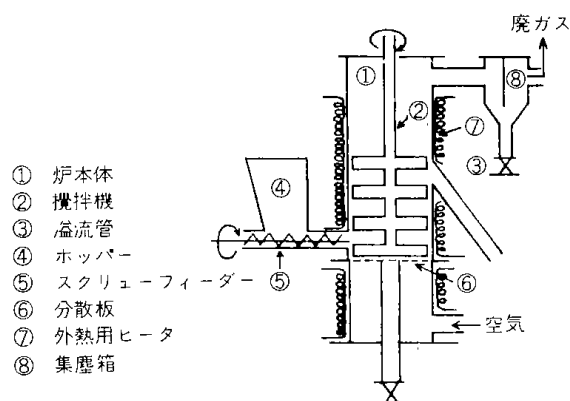


図1 装 置

されて溢流管を通して取出される。廃ガスは、集塵箱を経て煙突より排出される。

4. 運 転 方 法

スタートは、外熱用ヒーターを使用し、炉内が200℃程度になった所で、約5～6kgの原料を挿入し、反応が始まったところで(約260℃)でヒーターを切り、常温空気により所定の層内温度にする。この場合の温度制御は、自動供給量制御方式を用いた。

5. 実験結果

5.1. 処 理 量

この炭化における熱収支は、装置からの放熱がないと考えると(1)式ようになる。

$$G_o XH_r = F_o [C_{pc}(t_b - t_o)(1 - W) + W\{1 \times (100 - t_o) + C_{pv}(t_b - 100) + \lambda\}] + G_o C_{pa}(t_b - t_a) \quad \dots\dots(1)$$

式(1)において、右辺の第1項は原料および原料中の水分を炭化温度まで加熱するのに要する熱量である。

また、左辺の項は、吹込み空気中の酸素の反応熱量である。(1)式を変型すると

$$F_o = G_o \frac{XH_r - C_{pa}(t_b - t_a)}{C_{pc}(t_b - t_o)(1 - W) + W\{1 \times (100 - t_o) + C_{pv}(t_b - 100) + \lambda\}} \quad \dots\dots(2)$$

(2)式によって実験結果を整理すると図2のようになる。この図から、工業化の際の炭化炉の径を決めることができる。

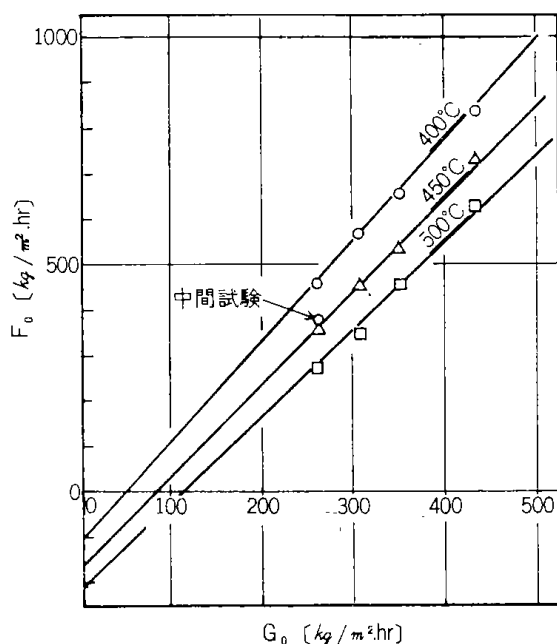


図 2

500 ㎎φ 炉による中間試験結果の一例($t_b=400^{\circ}\text{C}$, $F_0=360\text{kg/m}^2\cdot\text{hr}$, $G_0=259\text{kg/m}^2\cdot\text{hr}$, $Y=10\%$, 原料水分 24%) を図 2 に示した。小型試験結果との差は、原料の水分と放熱によるものである。

5.2 収 率

図 3 に、 θ と Y の関係を示した。これらの値は原料の水分、揮発分等を考慮すると、妥当なものと思われる。

5.3 嵩 密 度

図 4 に、 θ と ρ_b の関係を示した。

5.4 揮 発 分

図 5 に、 θ と揮発分の関係を示した。この結果から、脱揮発が石炭にくらべて、非常に早い時間で行なわれていることがわかる。

6. 結 言

豚糞からの活性炭製造試験のうち、前処理工程である炭化を流動炉により行なったが、以上のような操作条件で、充分、良質な活性炭用炭材を得ることができた。

使用記号

G_0 : 単位面積当りの空気質量 [$\text{kg/m}^2\cdot\text{hr}$]

X : 反応酸素量 [重量分率]

t_b : 層内温度 [$^{\circ}\text{C}$]

t_o : 室温 [$^{\circ}\text{C}$]

θ : 滞留時間 [min]

Y : 収率 [%]

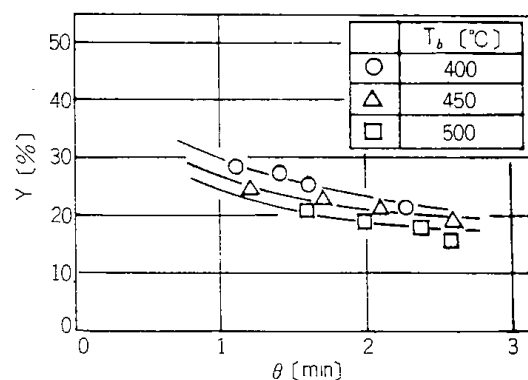


図 3

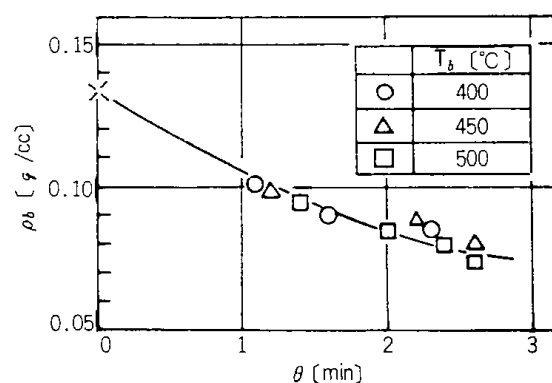


図 4

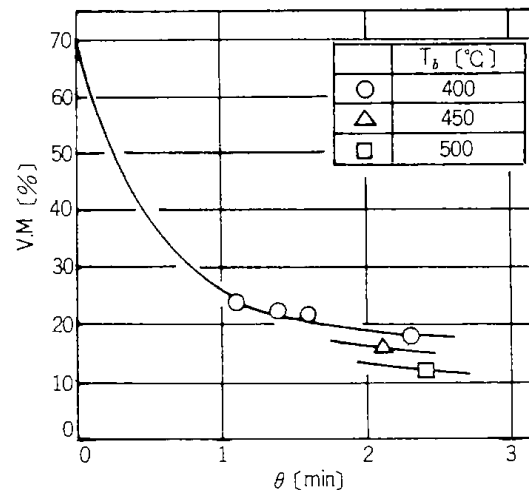


図 5

t_a : 吹込み空気温度 [$^{\circ}\text{C}$]

F_0 : 単位面積当りの処理量 [$\text{kg/m}^2\cdot\text{hr}$]

ρ_b : 嵩密度 [g/cc]

W : 原料水分 [-]

λ : 水の気化熱 [Kcal/kg]

C_{pc} : 原料の比熱 [$\text{Kcal/kg}^{\circ}\text{C}$]

C_{pa} : 空気の比熱 [$\text{Kcal/kg}^{\circ}\text{C}$]

C_{pv} : 水蒸気の比熱 [$\text{Kcal/kg}^{\circ}\text{C}$]

H_r : 酸素 kg 当りの反応熱 [Kcal/kg-O_2]

ホンゲイ無煙炭を原料とする活性炭の製造試験

石橋 一二・野田 良男

辰元 克充 (三井鉱山 K K)

まえがき

ホンゲイ炭(無煙炭)から活性炭を製造するため、流動層方式による活性炭製造の基礎試験を行なった結果について述べる。

実 験

1 試料および調整方法

試料原炭は、北ベトナム、ホンゲイ無煙炭を粒径0.5~3.0%に調整した。試料の工業分析値を表1に示した

表1 工業分析

粒 径	水 分	灰 分	揮 発 分	固定炭素
0.5~1.0%	1.88	4.8	7.07	
1.0~3.0%	2.26	5.5	6.84	

また原炭の性状は、表面積(B,E,T法) $4 \text{ m}^2/\text{g}$ (-200メッシュ)、メチレンブルー吸着能 1.6 mg/g 、かさ密度 $0.75 \sim 0.79 \text{ g/cc}$ である。

2 炭化および賦活試験

2・1 炭化

炭化は、固定層により $3^\circ\text{C}/\text{min}$ で 800°C まで昇温炭化した、その時の収率は82.5%で、表面積は $39 \text{ m}^2/\text{g}$ の値を得た。なお炭化をせずに原炭のまま賦活工程に移行する実験も行なった。この時の賦活に使用した試料は、粒径0.5~1.0%, 1.0~3.0%のものを賦活用炭材とした。

2・2 賦活試験

賦活装置は、図1に示すような、小型回分式流動層によった。即ち反応部は、石英製で径 40 mm ϕ 、中心部に石英製の分散板を有し、温度は外熱で制御する。賦活ガスは、水蒸気でその量は 1.5 g/min , 2.1 g/min とし、1回の試料挿入量は 50 g で行なった。また賦活温度は、 $850, 900^\circ\text{C}$ の2点で実験を行なった。なお賦活に使用した試料は、原炭および炭化物(800°C)を使用し、その他賦活ガスを空気とした場合と所定の賦活温度に試料を投入するヒートショック等の実験も併せて行なった。

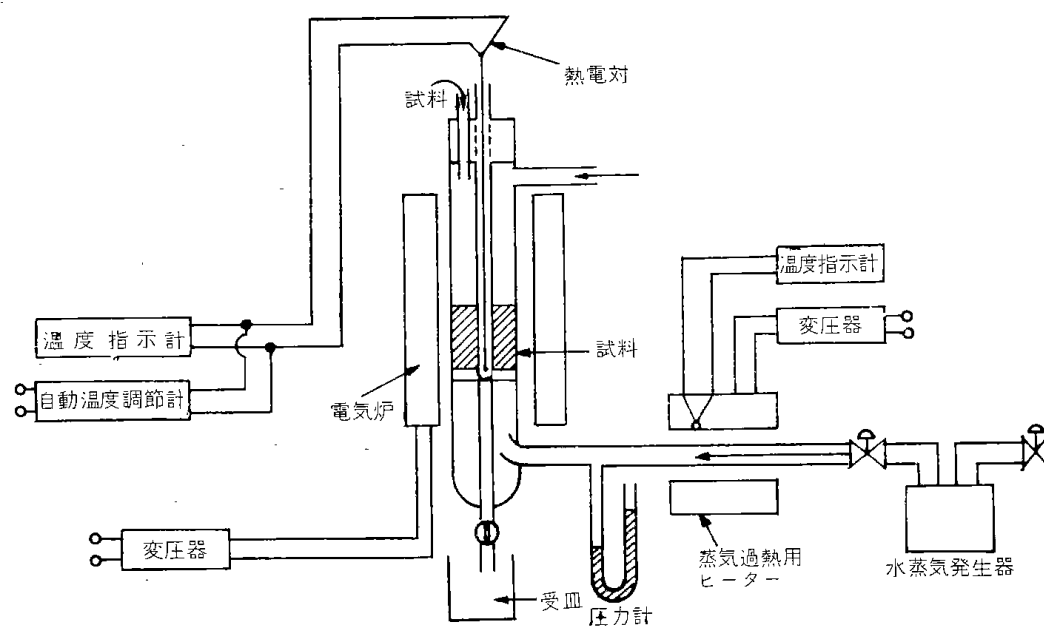


図1 小型回分式流動層

3 賦活試験結果

表2、図2～図9に実験の結果を示す。

a) 賦活時間と収率 (図2)

蒸気量、粒度、炭化等の影響が大きい、特に原炭に比較して800℃炭化物は反応速度が小さい傾向を示しこれらは炭化により石炭の骨格構造が結晶化の方向に

進んでいることを意味する。また賦活時間に対して収率は下降している。

b) 賦活時間とかさ密度

a)に示した関係とほぼ同様な傾向を示し、主に蒸気量2.1 g/minの条件によった実験が、かさ密度が小さくなる速度が早く、この実験範囲では蒸気量の影響がやはり大きい傾向を示した。図3に結果を示す。

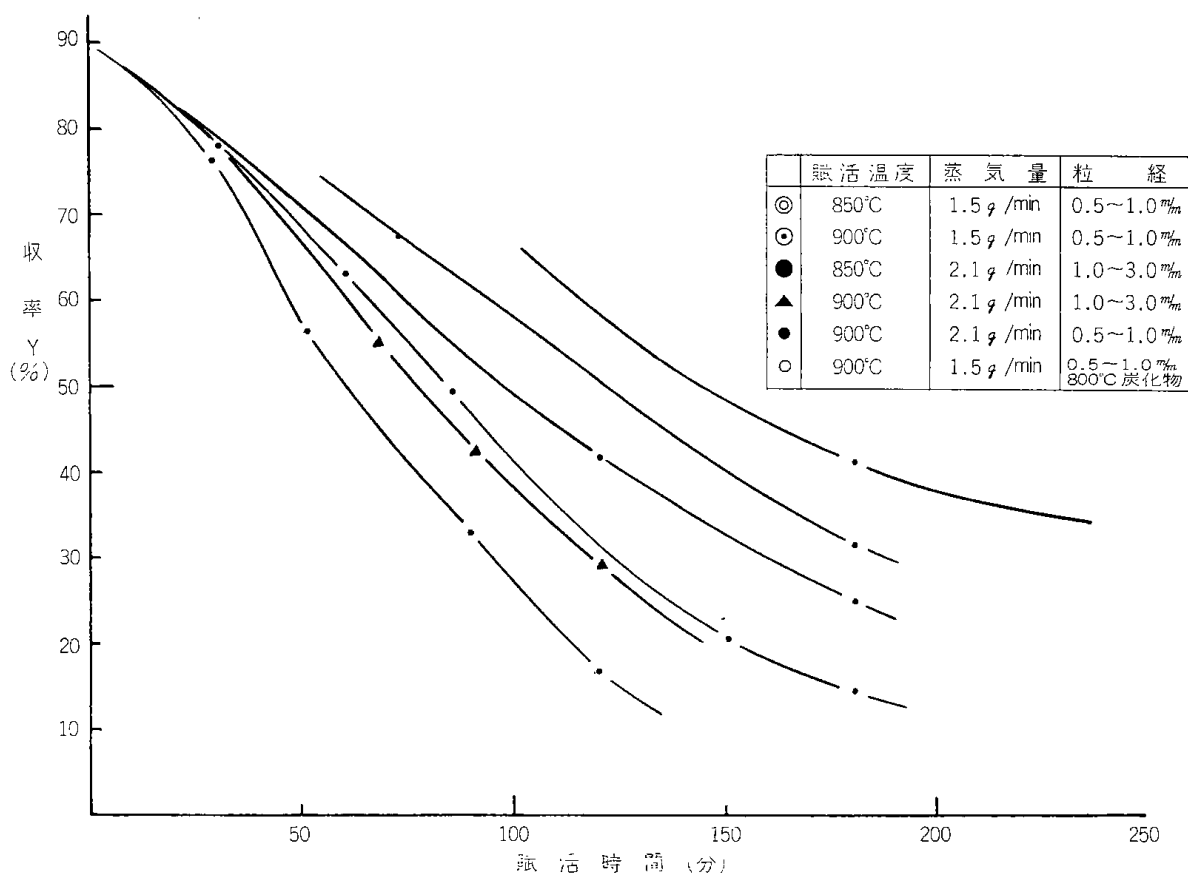


図2 賦活時間—収率 ($Y-\theta$)

c) メチレンブルー吸着能および表面積

賦活時間とともに各値は大きくなりかつ賦活温度が異なっても最大値は、ほぼ近似的な値を示し、いずれもメチレンブルー吸着能は300mg/g、表面積は1,000m²/g程度の値を示した。図4～5に結果を示した。

d) 収率とメチレンブルー吸着能および表面積

図6に示すように逆比例関係を示し、収率30%でメチレンブルー吸着能は、200～220程度とみなされ、図7の表面積では、約1,000m²/g程度の値を示すことから市販品CAL等が、メチレンブルー吸着能200mg/g、表面積1,000m²/gであることから有望な原料であることが認められた。

e) 細孔分布

図8に水銀圧入式ポロシメータによる半径75～75,000Åの細孔分布を示すが市販品CALとの比較では、100Å以上の細孔は、CALおよび砂川炭を原料とした活性炭(図中、砂川炭)に比べ小さいが100Å以下の細孔は測定をしていないため不明であるが、メチレンブルー吸着能および表面積値等から充分良質な活性炭となり得ることが推察される(普通メチレンブルー分子の吸着には75Å以上の細孔は余り重要でないとされている)。また図8の曲線を微分すれば $D(r) = dv/d\ln r$ で定義される細孔分布関数Dが求まる(図8中の下線に示す)。これによれば、半径100Å以上に更らに大きな

表2 賦活試験結果

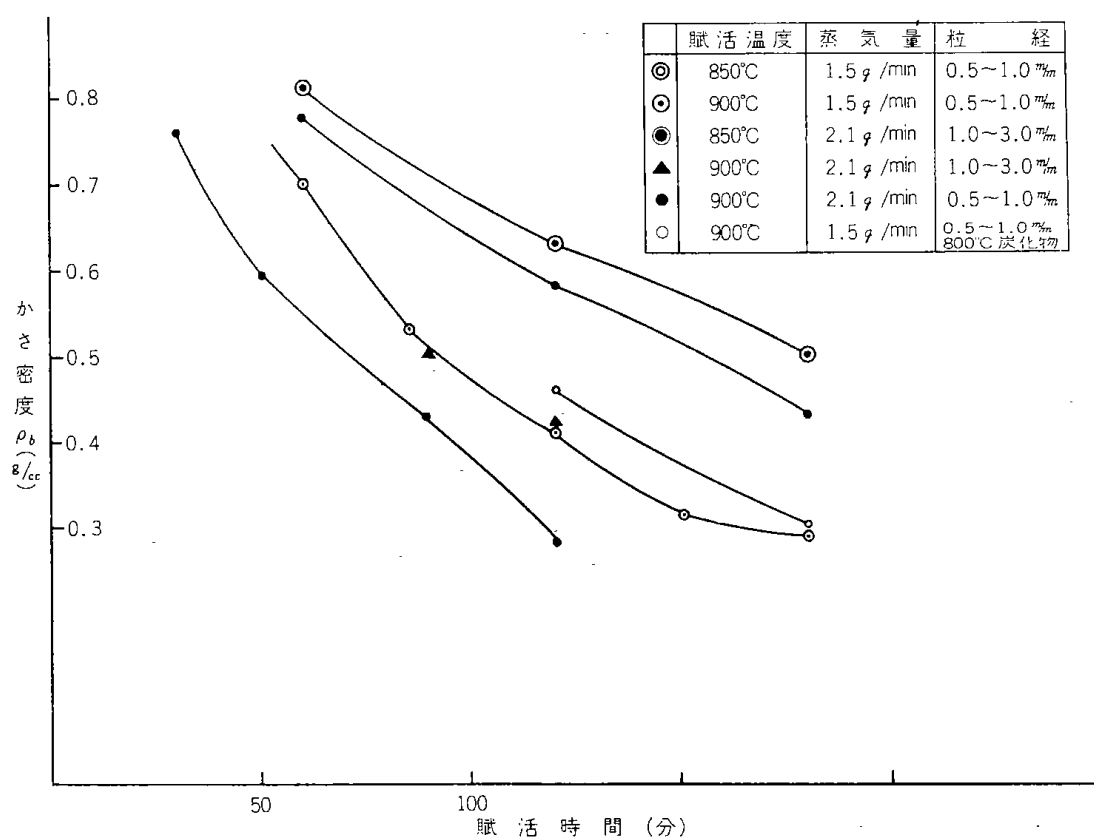
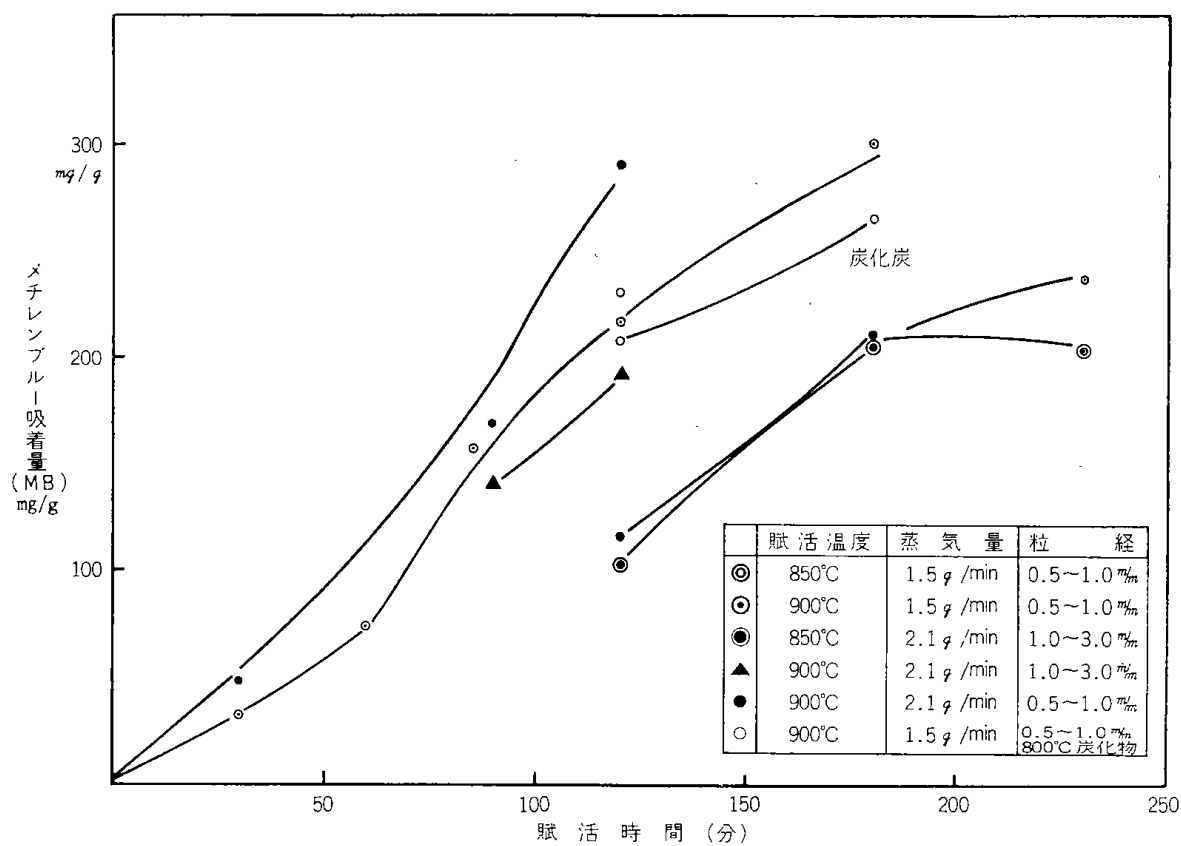
実験 No.	マ ー ク	実 験 条 件	賦活 時間	産物量	歩留	ガス密度 (相)	かき密 (缶)	M・B	(m/g) M・B×E	(m/g) S	S / E	(mg/cc) MB× ρ_b	(m/cc) S× ρ_b	ベンゼン 吸着量(%)
22		tba 900°C 蒸気1.5/min 試料 50g. 0.5~1%	分 30	g 3.9	% 78	g/cc 0.79	g/cc 0.83	mg/g 32	1248	245	9555	25	194	
1	◎	"	50	3.4	68								286	
16		"	60	31.5	63	0.70	0.73	74	2331	409	12883	52		
1		"	85	24.2	48.4	0.53	0.56	157	3799	—	—	83	424	
2		"	120	14.0	28	0.41	0.43	231	3234	1033	14462	95	420	
3		"	120	16.5	33	0.41	0.43	218	3593	1025	16912	89	426	
3		N ₂ ガスパーシ	150	10.2	20.4	0.36	0.38	250	2556	1184	12077	95	304	31.8
12		"	180	7.1	14.2	0.29	0.31	301	2137	1048	7440	93		40.1
21	●	tba 900°C 蒸気2.1g/min 50g 0.5~1%	30	38	76	0.76	0.08	48	1824	289	10.982	38	220	
18		"	50	27.5	55	0.59	0.62	131	3602	633	17.408	81	373	
19		ainで前処理	50	27.0	54	0.59	0.62	126	3402	610	16.470	78	360	
20		airで前処理	90	15.0	30	0.42	0.44	162	2430	706	10.590	71	297	
14		airで酸化	120	16.5	33	0.43	0.46	165	2722	877	14.471	76	377	
4		"		8.4	16.8	0.28	0.3	290	2436	1082	9089	87	303	
5	◎	tba 850 蒸気1.5g/min 50g 0.5~1%	180	294	58.4	0.63	0.66	103	3028	606	17.816	65	382	
6		"	240	206	31	0.50	0.52	206	4243	1039	22.145	103	538	28.6
15		"		17.0	41.2	0.53	0.55	174	3043	1075	17.663	95	551	
10	◎	tba 850 蒸気2.1g/min 50g. 1~3%	120	25.2	50.4	0.58	0.61	116	2923	521	13129	76	318	
9		"	180	15.5	31	0.43	0.45	271	3270	1065	16507	41	479	
8	◎	tba 900°C 蒸気2.1 50g 1~3%	90	21	42	0.50	0.52	141	2961	649	13629	67	337	
7		"	120	14.6	29.2	0.42	0.44	191	2788	709	10351	41	312	
11	▲	tba 900°C 蒸気1.59/min 炭化炭(800°C)50g 0.5~1%	120	290	41.8	0.46	0.48	208	4347	901	17524	96	432	
12		"	180	10.0	20	0.30	0.32	265	2650	1038	10.118	80	348	33.2
		CAL	—	—	—	0.4	0.43	200~		900 ~1.000		80	400	33.5

900°C 120分, N₂パーシ賦活物
の工業分析値

水分
3.98

灰分
128

揮発分
2.98

図3 かさ密度と賦活時間 ($\rho_b-\theta$)図4 メチレンブルー吸着と時間 (MB- θ)

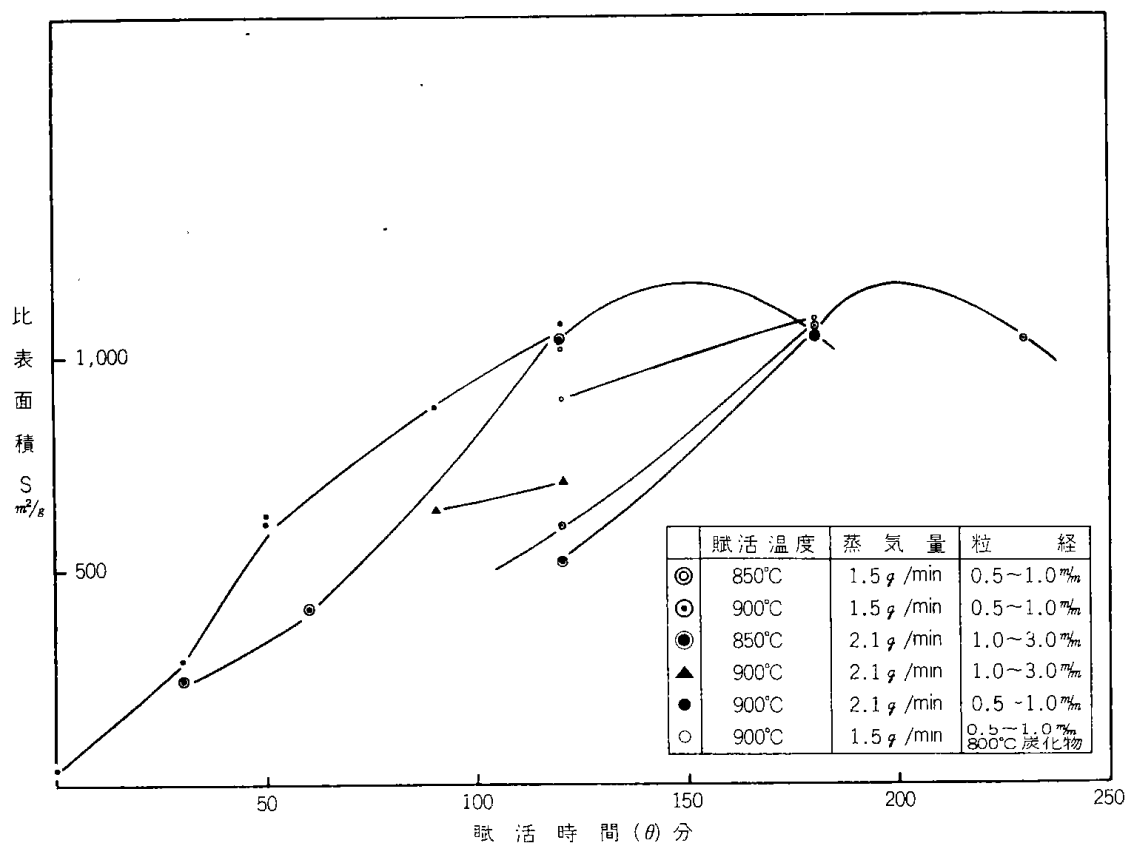
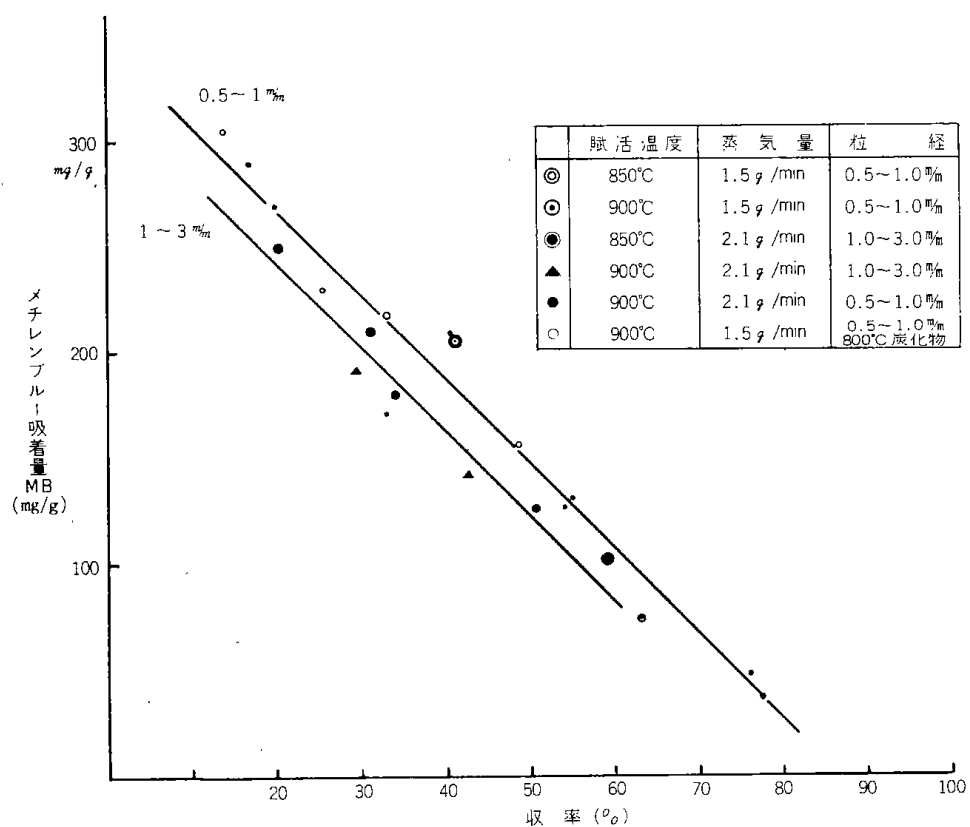
図5 賦活時間と比表面積 (S- θ)

図6 メチレンブルー吸着と収率 (MB-Y)

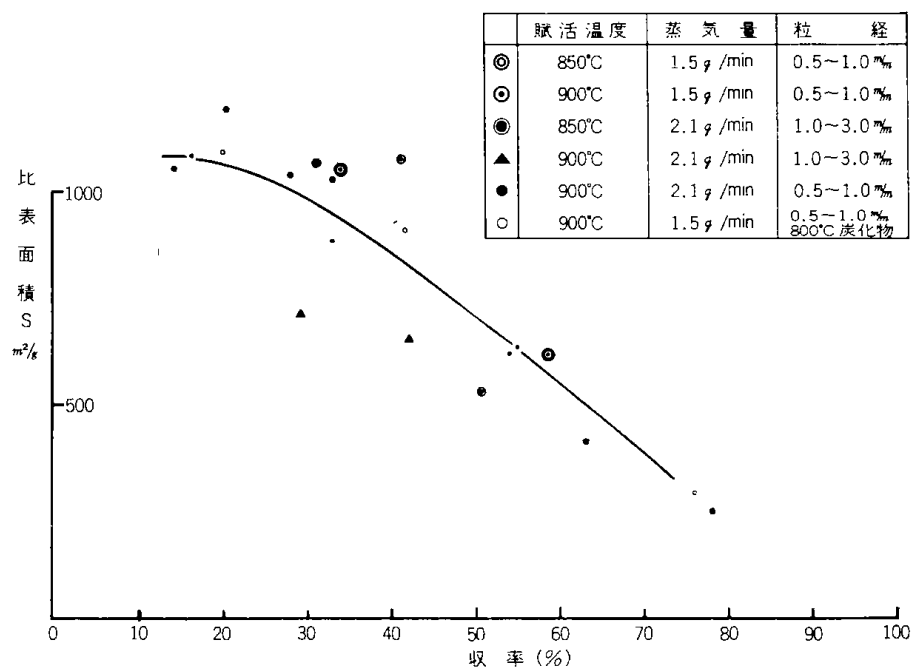


図7 収率と比表面積 (S-Y)

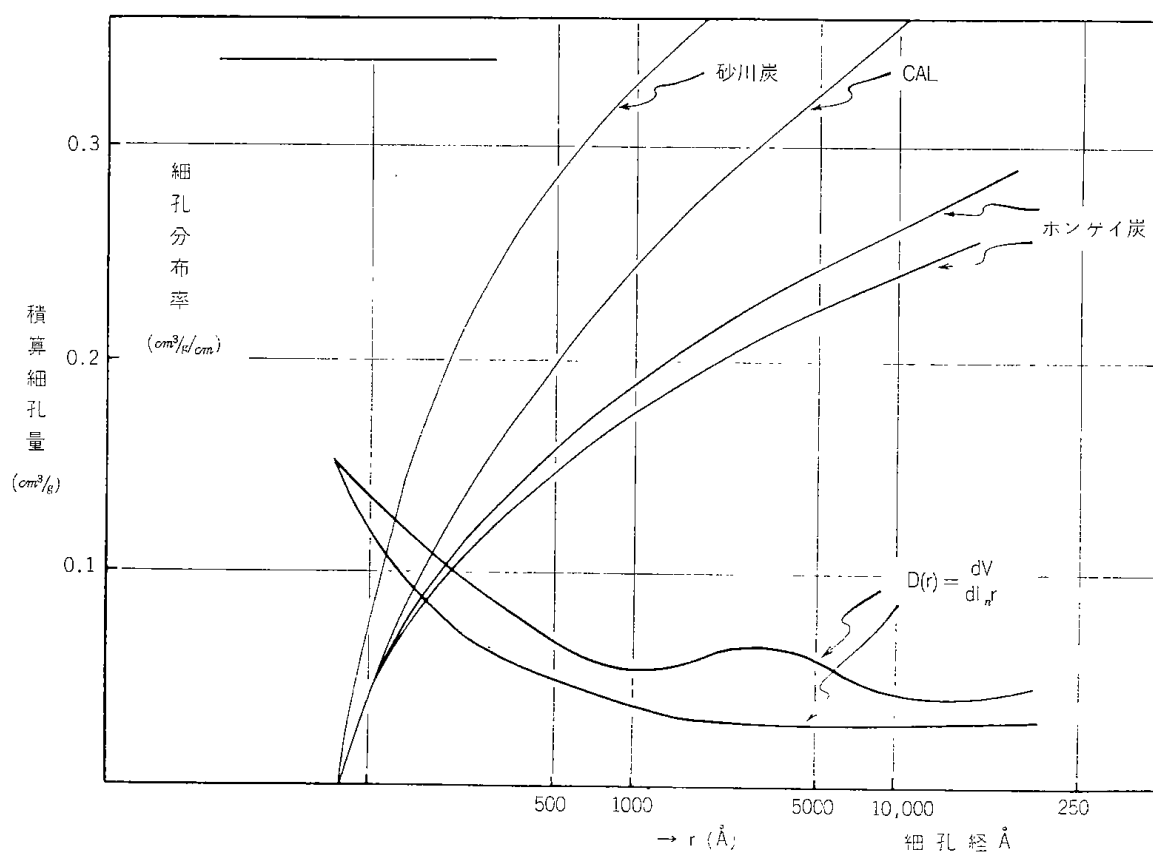


図8 細孔分布

極大がみられることが推察されることから上記の結果は定性的に支持できる。

f) 代表的賦活生成物の分析結果

参考のために代表的な賦活物の分析結果を示すと次の通りである。

賦活温度900℃, 賦活時間120分で水分3.98%, 灰分12.8%, 揮発分2.98%。メチレンブルー吸着能200mg/, 表面積1,000m²/g, ペンゼン吸着量30%, 細孔容積(75~75,000Å) 0.34cc/g, かさ密度0.~0.4g/cc, である。

4 試験方法

1, メチレンブルー吸着能, 表面積の測定は, 日化23年会要旨集による石橋らの方法によった。即ち濃度300mg/lのメチレンブルー溶液の適当量に0.2gの活

性炭を入れ, 30分振盪し, 濾液を波長665μμで分光光度計について残存濃度から吸着量を求めた。表面積は, Heキヤリヤーで液体窒素温度でN₂を吸着させる(B・E・T法)柴田製SA-200によって測定した。ペンゼン吸着量はJISK412によって。かさ密度は10mlメスシリンダー中の重量よりg/ccの値を求めた。

あとがき

ホンゲイ無煙炭を原料として活性炭の製造試験を試みた結果, 炭化することなく, 賦活温度850~900℃, 賦活時間120~180分で収率30~33%, メチレンブルー吸着能(MB)200mg/g, 表面積(S)1,000m²/g, ペンゼン吸着量30~40%, ρ₀(かさ密度)0.3~0.5g/ccの活性炭が出来る, これらは市販品CALとそれ程変るものでなく良好な結果を得た。

ヘムロックを原料とする活性炭の製造法

石橋一二・野田良男・三井茂夫

薄葉芳郎(三藤鉄工KK)

1 諸 言

輸入品目第2位(3,500億円/1年)に達した木材は、目的製品の生産に重点がおかれるため、原木の30%におよぶ、廃棄物処理法が重要な問題となっている。

これら廃棄物の利用法の一環として、工業規模の流動層①による炭化物および従来の平炉炭化物を原料として流動化法②による、活性炭の製造法について検討した。

2 実験装置および実験方法

2・1 乾留方法および試料調整

試料は、米国産ヘムロック(和名、つが)鋸屑を、三藤式流動乾留炉によって、乾留温度(t_{bc}) 450℃で処理した炭化物と、従来の平炉による素灰を賦活用炭材とした。〔流動層炭化物(R炭材) 平炉炭化物(H炭材)とする。〕

表1に工業分析および一般性状を示す。

図1に三藤式流動乾留炉(MAC-Plant)のフローシートを示した。

表1

		原 料	製 品	備 考
工業分析	灰 分%	0.53	4.01	無水ベース
	揮 発 分 "	82.62	23.89	"
	固 定 炭 素 "	16.85	72.01	"
粒 度	メッシュ20上%	6	—	タ イ ラ ー 篩 標準
	220 ~ 60 "	88	69	
	60下 "	6	31	

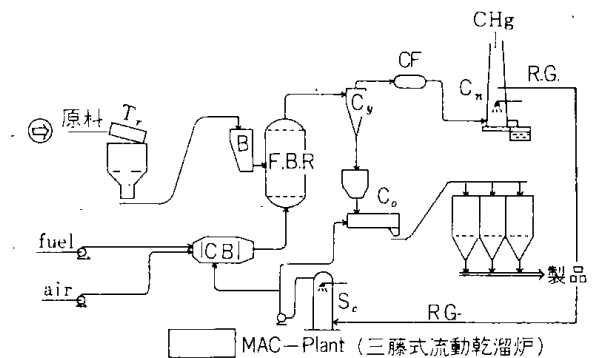


図1

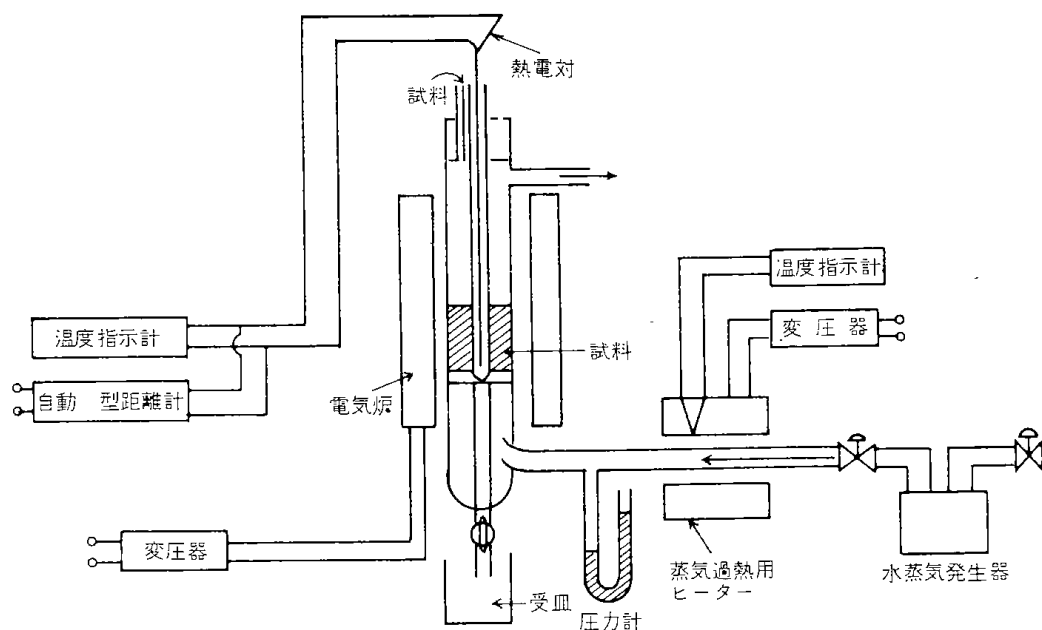


図2 小型回分式流動賦活装置

2・2 賦活装置および方法

賦活装置は、石英製、径40mmφ、中心部に、石英製分散板を有して、温度は、外熱量で制御する回転式流動層によった。賦活ガスは、全水蒸気(1.5g/min・5cm/sec)で、試料は、17gとした。図2に実験装置の概要を示した。

賦活温度(t_{ba})は、800, 850, 900℃の3点によった。試料の粒径は、0.5~1.0mmとした。

3 賦活生成物の性状試験方法

賦活生成物の物性値は、かさ密度(ρ_b g/cc)・メチレンブルー吸着量(MB・mg/g)、内部表面積(S ・m²/g)の測定を行なった。

3・1 メチレンブルー吸着量の測定〔MB〕

濃度300mg/lのMB溶液の適当量に試料、0.2gを入れ30分振とう後、分光光度計によって、波長665mμで吸光度を求め、吸着量をmg/gによって表示した。MB溶液等の調整はJISに準拠した。

3・2 内部表面積〔S〕

ガス吸着を利用し、B.E.T.式により内部表面積を求める方法によった。即ち液体窒素温度において吸着ガス(N₂)、希釈ガス(He)との混合ガス中より、N₂を吸着せ、これを熱伝導度によって測定し、B.E.T.式より求めた。測定器は、柴田製SA-200によった。

4 賦活試験結果および考察

4・1 流動炉による炭材・Rと平炉による炭材Hの賦活試験結果および考察

〔1〕〔収率〕— Y_1

3・1, 3・2に、R, H, 両炭材の t_{ba} 800, 850, 900℃における $Y_1-\theta$ の関係を示した。

各 t_{ba} に対して、R,H.炭材とも、 t_{ba} の高い程、反応速度が大きく、R炭材は、H炭材にくらべ各 t_{ba} とも反応速度は大きい傾向を示す。

〔2〕 MB吸着量

MB— θ の関係は、図4・1, 4・2に示すごとく、R, H, 炭材ともに、 θ の増長にしたがい、MB吸着量は、増加し各炭材ともに従来の石炭系に比較してかなり高い吸着性を示した。この時の θ に対応する最大MB吸着量を示すと。

H—A₁ $\theta=30$ min MB 378mg/g

H—A₂ $\theta=20$ min MB 478mg/g

H—A₃ $\theta=15$ min MB 465mg/g

R—A₁ $\theta=30$ min MB 420mg/g

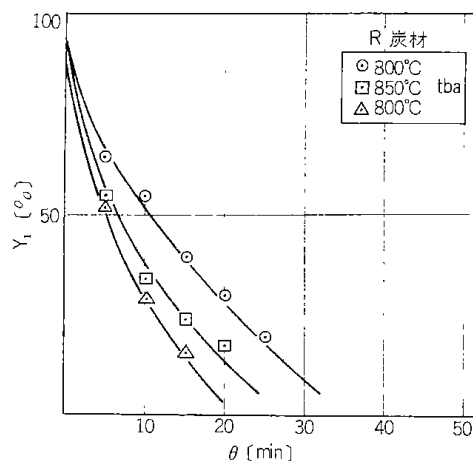


図3・1 $Y_1-\theta$

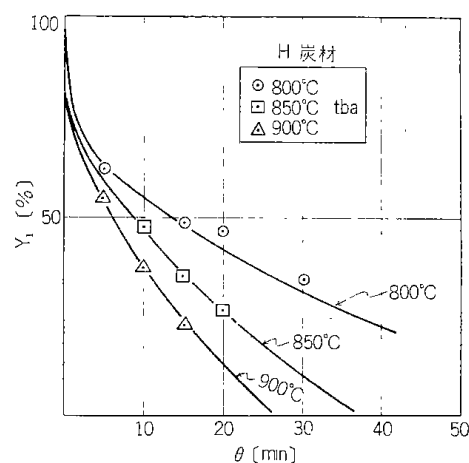


図3・2 $Y_1-\theta$

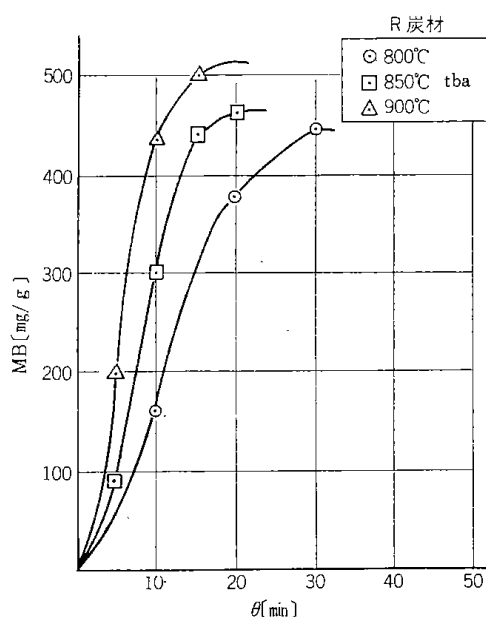


図4・1 MB— θ

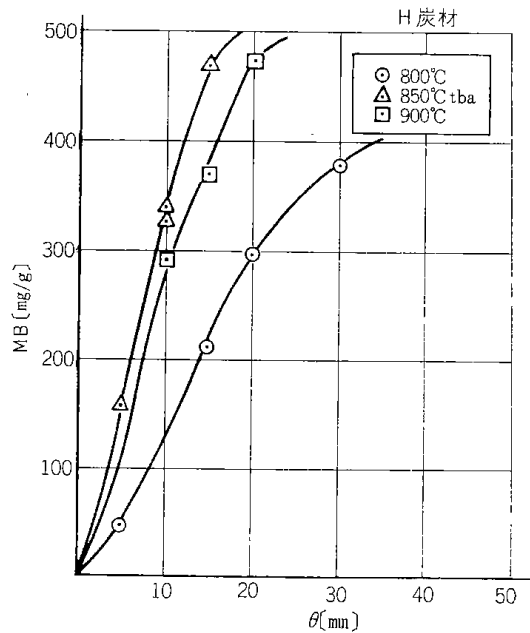


図 4・2 MB-θ

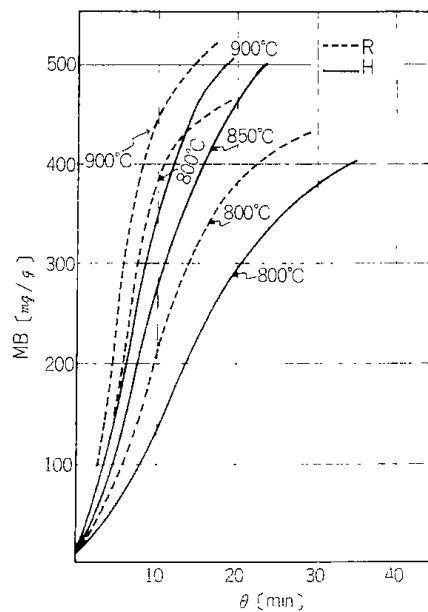


図 5 MB-θ

R-A₂ θ=20 min MB 466mg/g

R-A₃ θ=15 min MB 503mg/g

※A₁, A₂, A₃……800, 850, 900°C

であった。

MB-θについて、R・H炭材をまとめると、図5に示すごとく。R炭材は、H炭材に比べ反応性が大きい傾向を示す。

〔3〕 内部表面積〔S〕

MB吸着量が多いことから、内部表面積もかなり

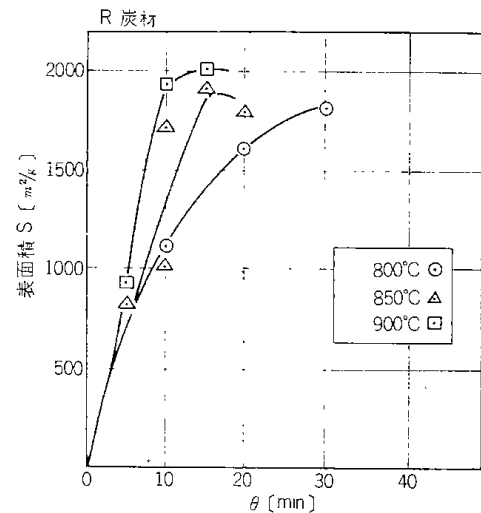


図 6・1

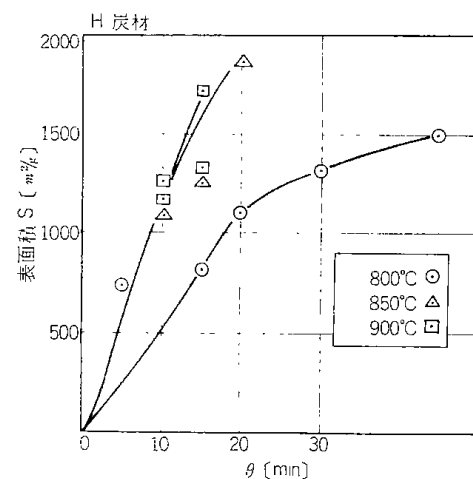


図 6・2

の値を示すと推察され、最高は2,000m²/gを示す結果を得た。

R・H炭材の各t_{ba}におけるこの時のSの最大値を示すと次の通りである。

H-A₁ θ=30min 1,499m²/g

H-A₂ θ=20min 1,884m²/g

H-A₃ θ=15min 1,719m²/g

R-A₁ θ=30min 1,619m²/g

R-A₂ θ=20min 1,791m²/g

R-A₃ θ=15min 2,095m²/g

図6・1, 6・2に結果を示す。

〔3〕 かき密度〔ρ_b〕

R・H炭材のρ_b-θの関係は、図7・1, 7・2に示

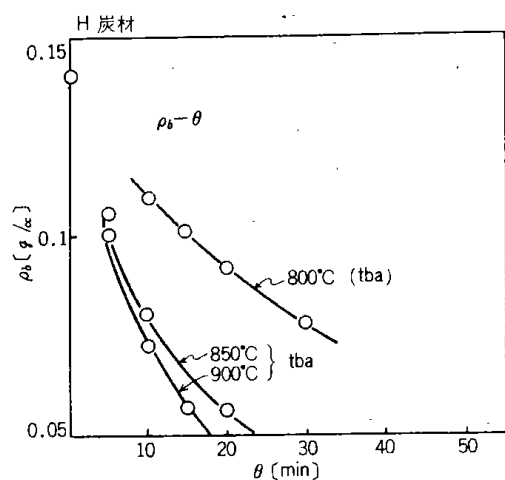


図 7・1

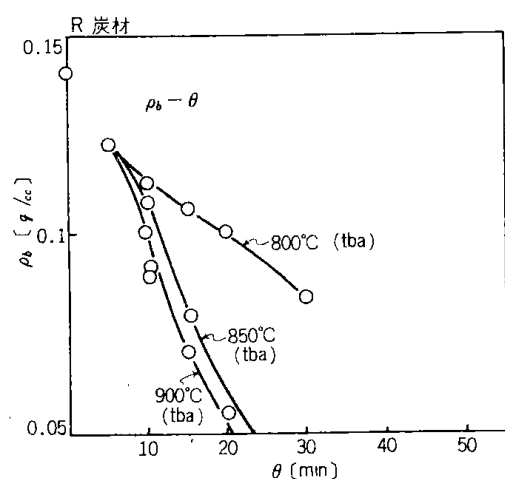


図 7・2

した。各炭材とも、 t_{ba} の高くなるにしたがって ρ_b は減少する。

〔4〕 $Y_1 \sim MB$

図 8・1, 8・2 に、各 t_{ba} における、 $Y_1 \sim MB$ の状態を示す。活性炭の中級品程度のMB吸着 200 mg/g を例にとると、

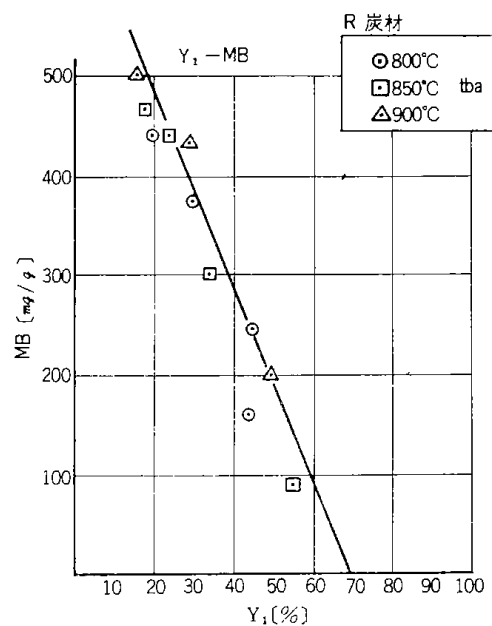
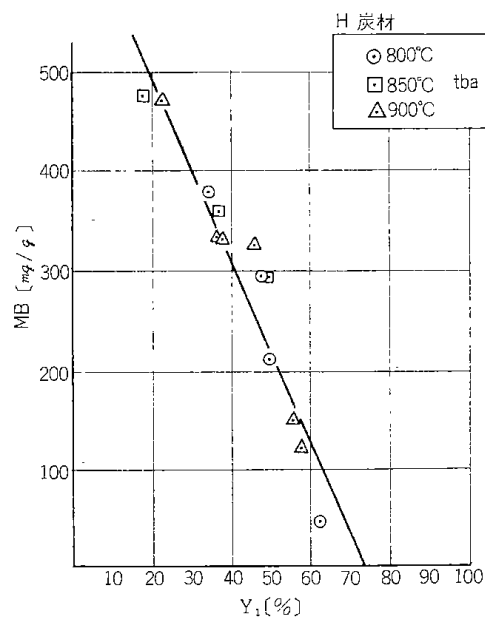
R 炭材- $Y_1 \div 50\%$ $\rho_b \div 0.12 \sim 0.15$

H 炭材- $Y_1 \div 50\%$ $\rho_b \div 0.12 \sim 0.15$

であった。

5 結 言

米国製ヘムログ (和名, つが) 鋸屑を、流動炉および、平炉によって炭化物を製造し、更に流動賦活を行ない、次のことが明らかになった。

図 8・1 $Y_1 \sim MB$ 図 8・2 $Y_1 \sim MB$

〔1〕 収率～賦活時間の関係では、いずれの炭材も、賦活温度の高い程、その反応速度は大きい。また流動炭化物は、平炉炭化物に比べ、反応速度は大きい傾向を示した。

〔2〕 賦活生成物は、従来の市販品に比較して、MB吸着量、表面積等は、約2倍に近い値を示した。しかし乍らこれらの異常に高い数値についての原因は目下

原料等を含めた検討を行なっている。

〔3〕 これらの結果からへムロック鋸屑を出発原料とする流動化法による活性炭製造法の工業化への一部の基礎資料になると考えた。

使用記号

H〔平炉よりの炭化物〕 R〔流動層による炭化物〕
W水分(%), UM揮発分(%), FC固定炭素(%),
Asn灰分(%), S内部表面積(m^2/g), ρ_b 嵩比重(g/cm^3),
MBメチレン吸着量(mg/g), L_c 層高(cm), Y炭化収率(%),
 Y_1 賦活収率(%), Y_2 対原炭収率(%), 滞留時間(min),
 t_{ba} 賦活温度($^{\circ}\text{C}$), t_{bc} 炭化温度($^{\circ}\text{C}$), I_2 沃素吸着量(mg/g)

文 献

- 1) 木材廃材の新しい処理法, 紙パ技術協会誌 46年4月号, P.55
- 2) 石炭を原料とする工業用吸着材の製造法 日化23年会要旨集 石橋, 野田, 三井

鋸屑流動乾留炉成績

原 料	へムロック鋸屑	
原料処理量	150t/日	(45%Wet.)
装入時水分	45%	(湿基準)
乾留温度	350 $^{\circ}\text{C}$	
製品水分	8%	(湿基準)
収 率	25%	(無水換算)

パルプ廃棄物の利用法

石橋 一二・野田 良男・細田 英雄・三井 茂夫

紺 谷 雅 文(王子製紙苫小牧工場)

(その1)

1 概 要

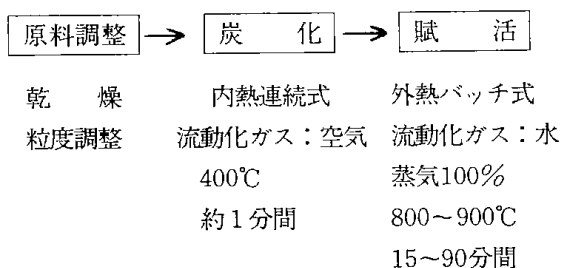
パルプ工場の公害対策の一環として沈澱粕、バークを原料とし、流動層による炭化、賦活法の活性炭製造試験を行ない、パルプ工場廃棄物の利用法の資料を得ることを検討した。

得られた活性炭の性能試験としてメチレンブルー脱色力・COD除去率・比表面積を測定した。バークからはよい活性炭が得られたが、沈澱粕からのものはそれよりかなり劣った。本法は製品々質もよく、装置がコンパクトであるが、収率が低いのが欠点であり、また流動法の欠点として粒度を揃えねばならない。

	収率 (%)	比表面積 (m ² /g)	メチレンブルー 脱色力 (cc)	COD除去率 (原液8470ppm) (%)
バーク	≒ 5	900~1000	130~140	35~40
沈澱粕	≒ 6	450~500	90~100	25~30
白サギD	—	—	120	24

(白サギDは武田薬品の商品名)

フローは概略次の通りである。



2 原 料

バーク：王子建材ロトパルパーより採取（材種N₁）

沈澱粕：デカンターより採取（クラーリ-沈澱物）

これらの原料を王子建材のボード乾燥室で乾燥後チップスクリーンにてふるい分けした。

バーク：10メッシュ pass 24メッシュ on（碎裂状）

沈澱粕：6 " 12 " （粒 状）

3 最小流動化速度 U_{mf}

空気（室温）を使って原料および炭化物の U_{mf} を測定した。

〈原料〉バークの場合吹き抜けが起り、沈澱粕は粒子に付随する繊維がからみ合ってマット状になり、いずれも流動化せず U_{mf} は測定できなかった。

〈炭化物〉バークによるもの 15 cm/sec

沈澱粕 " 17 "

4 熱分解温度

熱天秤により原料の分解温度を測定した。

バーク・沈澱粕とも約350℃に分解のピークがあり、約400℃で炭化は終了する。

図3に沈澱粕の分解のようすを示す。

5 分析値

原料・炭化物・賦活物の工業分析値および灰分の分析値を表1に示す。

表1に示されるように得られた活性炭は灰分が多いが、特に沈澱粕は土砂が多いため酸不溶解物が多い。バークは酸で後処理をすればほとんどの灰分を除ける。

灰分の中ではバーク・沈澱粕ともにKよりNaの方が圧倒的に多い。工場内ではNa系薬品を使用しており、パルプ粕および排水の集まるクラーリ-の沈澱粕にNaが多いのは納得できるが、バークについてはNaと接することがなく常識と異なり興味深いところである。

6 炭 化

〈装置〉図1に示される流動層を利用した内熱連続式炭化装置である。本装置はヒーターがあり外熱により熱し、250℃程度に達すると原料と流動化空気を供給する。部分酸化が起り発熱しその熱により炭化する。原料供給が少ないと滞留時間が大きく燃焼が起って温度が上昇する。本装置は設定温度を維持するように原料供給量を自動制御する仕組みになっている。必要により外熱を入れたり切ったり出来る。

〈実験〉炭化が終了する400℃（図3熱分解曲線参照）で、炭化を行なった。しかし滞留時間が短く、またshort pass するものもあって、炭化不十分なものごとくわずか見られた。

木質の炭化であるため外熱を入れると温度が上がり

表1 原料・炭化物・賦活物の分析値

項目 試料		工 業 分 析 値				灰 分 分 析 値		
		水分 (%)	揮 発 分 対 B D 試料 (%)	灰 分 対 B D 試料 (%)	固 定 炭 素 対 B D 試料 (%)	酸不溶解物 対 B D 試料 (対灰分)	Na 対 B D 試料 (対灰分)	K 対 B D 試料 (対灰分)
バーク	原料	8 . 1	78. 5	2.2	19.3	0.27 % (12.1)	403 PPM (17800)	15 PPM (670)
	炭化物	1 . 1	33.7	5.1	61.2	0.35 (6.8)	780 (15200)	33 (640)
	賦活物	0 . 5	—	17.1	—	1.3 (7.8)	2610 (15300)	157 (920)
沈澱粕	原料	5 . 2	77.0	5.6	17.4	2.9 (51.8)	1130 (20100)	11 (187)
	炭化物	1 . 5	28.7	19.2	52.1	10.6 (55.3)	2270 (11900)	28 (147)
	賦活物	0 . 6	—	46.9	—	28.4 (60.5)	4900 (10600)	70 (150)

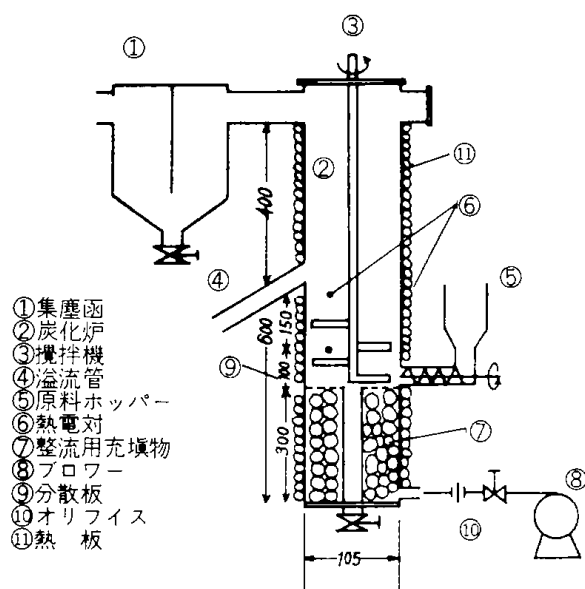


図1 炭化装置

すぎるので、切って使用した。

結果を次に示す。

原料	炭化温度 ℃	滞留時間 分	原料供給速度 g/min	炭化収率 %	比表面積 m ² /g
バーク	400	≒0.9	450	≒25	10以下
沈澱粕	400	≒1	347	≒25	10以下

上表に示されるように収率はバーク・沈澱粕間に大差なく、炭化のみでは比表面積が小さくほとんど賦活されていないことが分る。

収率が低いのは部分酸化を前提とした内熱式であることによると思われる。

7 賦活

〈装置〉 図2に示される流動層を利用した外熱バッチ式賦活装置である。外熱により目標温度近くまで装置を予熱し、炭化物500gを入れる。一時温度は低下するが再度加熱し、目標温度に達すると水蒸気を送り流動化を開始させる。温度はスライダックによりコントロールする。この通気開始より賦活開始とする。所定時間賦活すると通気・攪拌を止めずにバルブ⑪を開

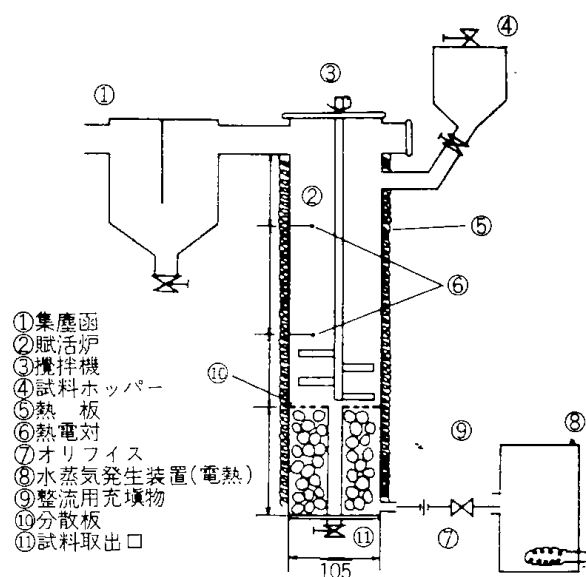


図2 賦活装置

くと試料が取り出される。

〈実験〉 当初原料炭化物を入れるホッパー④がなかった。このため試料を入れるとき、装置の高温による blow back が起り、試料の一部がこぼれた。このため収率は真の値よりいくぶん低目になっている。こぼれるのを防ぐためホッパー④をつけたが、ホッパー中の空気が入ることもあってかえってデータがバラついた。

〈品質試験法〉

測定に当っては、かさ密度については完成品をそのまま使用し、他の試験項目については粒度のバラつきを避けるため粉碎・乾燥して使用した。

比表面積：簡易BET法（N₂吸着）

柴田自記表面積測定装置 SA-200

メチレンブルー脱色力：JIS K 1470 による。

（要旨：活性炭 1 g が 0.12% メチレンブルー溶液何 cc を 50 の濃度まで脱色できるか、cc 数を 10 cc 刻みで表示）

COD測定：HCGPエキスト排水（COD 8,470 PPM）

を使用。排液 100 cc に活性炭 1 g を加え、室温で 30 分間攪拌する。遠心分離で活性炭を沈降させ上澄液を濾過し、COD を測定する。

色度測定：ビスマルクブラウン 0.025 mg/ℓ 溶液の吸光度を色度 1 度とする。（日立分光光度計、450 mm で測定）

活性炭 PH：水 100 g に活性炭 1 g を加え 5 分間煮沸する。煮沸後直ちに蒸発分水量を加えかつ室温に冷却して PH を測定する。

賦活試験結果を表 2 に示す。

表 2 は同一条件でもサンプル間にバラつきが多いが、そのバラついたサンプルを除外して各測定値を賦活時間に対してプロットすると図 4、図 5 を得る。また各特性値間の相関関係を図 6 に示す。

表 2 中バラついたもの（備考欄※）は図 2 のホッパー④をつけたあとのものである。

図 4、図 5、表 2 から次のことが言える。

- 1) 賦活収率は時間とともにほぼ直線的に減少する。
- 2) 賦活温度に対してそれに応じた賦活時間があり、必要以上に時間をとると収率が低下するだけでなく性能も低下する。

原料ごとの賦活条件は次のものがよい。

バーク：800～850℃ 30～40 分間

沈澱粕：900℃ 40 分間

- 3) 上記の条件での賦活収率はバーク約 20%，沈澱粕約 30% であり、炭化収率がいずれも約 25% であるか

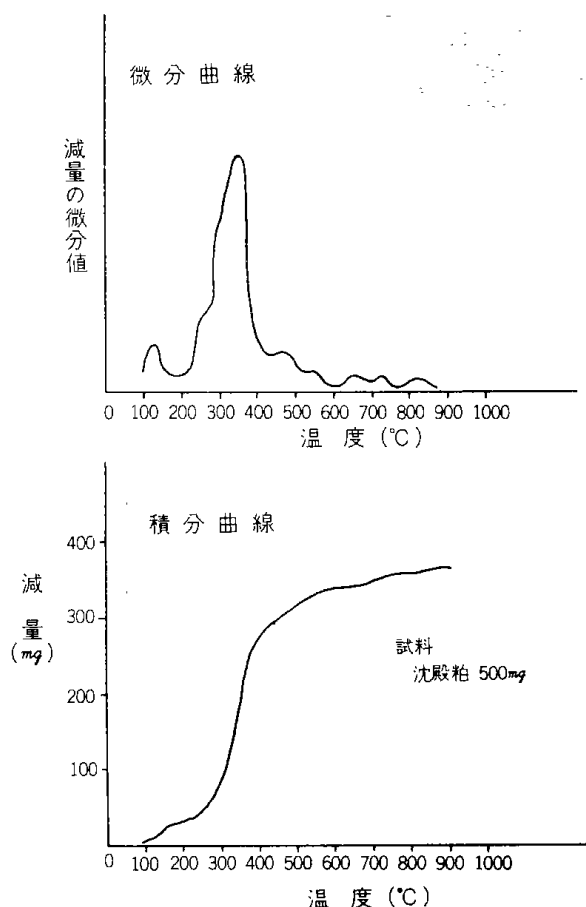


図 3 原料の熱分解曲線

ら対原料収率はバーク 5%，沈澱粕 6% となる。

- 4) バークから得たものは比表面積 900～1,000 m²/g，メチレンブルー脱色力 130～140 cc，COD 除去率 35～40% とよい数値を示しているが、沈澱粕からのものはそれぞれ 450～500 m²/g，90～100 cc，25～30% でありバークよりかなり劣っている。バークからのものは比較にとった市販品白サギ D（メチレンブルー 120 cc，COD 24%）より優れている。

- 5) HCGP 廃液を活性炭処理すると COD は減少するが廃液の色度が上昇し問題がある。

これは活性炭中のアルカリ金属・アルカリ土類金属により PH が上昇したためと考えられる。（図 7 参照）

- 6) 原料がリファイニングされているため出来た活性炭はもろくかさ密度は小さい。かさ密度は通常の活性炭の 1/2 以下である。

以上のことが言えるが、一方表 2 の同一条件でのバラつきに示されるように再現性に疑問がある。その原

表2 活性炭製造試験結果

実験 No.	項目 原料	賦活条件		賦活 収率 %	PH	かさ密度 g/cc	比表面積 m ² /g	メチレンブルー 脱色力		かさ密度 g/cc	比表面積 m ² /g	メチレンブルー 脱色力	廃液処理 (活性炭添加率 1.0%)			備考
		温度 °C	時間 min					cc	cc				COD ppm	除去率%	色度 除去率%	PH
1	廃液	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8230	—	—	5.5
2	バ ク (N ₁)	800	20	30	11.5	0.13	590	80	80	0.13	590	80	6580	20	—28	7.4
3			30	23	11.6	—	—	130	130	—	—	130	5340	35	—39	7.8
4			30	32	11.8	0.11	780	100	100	0.11	780	100	6220	24	—24	7.4
5		900	40	17	11.8	0.11	980	140	140	0.11	980	140	5180	37	—19	7.7
6			40	28	11.6	—	—	130	130	—	—	130	5710	31	—36	7.8
7			50	8	11.7	0.10	870	130	130	0.10	870	130	5020	39	—22	7.9
8	沈 澱 粕	850	15	30	11.3	0.12	720	110	110	0.12	720	110	6370	23	—24	7.6
9			30	10	12.0	0.11	680	120	120	0.11	680	120	5550	33	—36	7.8
10			30	15	11.8	—	—	140	140	—	—	140	5510	33	—24	8.0
11		850	30	17	11.1	—	—	120	120	—	—	120	6100	26	—19	7.6
12			40	15	12.0	0.10	910	130	130	0.10	910	130	5920	28	—21	7.7
13			40	19	11.9	—	—	150	150	—	—	150	4670	43	—43	8.4
14	沈 澱 粕	850	50	4	11.6	0.08	780	120	120	0.08	780	120	5850	29	—22	7.6
15			30	40	11.5	0.15	430	70	70	0.15	430	70	6340	23	—51	7.5
16			60	30	11.6	0.13	460	90	90	0.13	460	90	6020	27	—60	7.9
17		900	60	40	11.9	—	—	90	90	—	—	90	6250	24	—48	7.6
18			90	20	11.4	0.12	470	90	90	0.12	470	90	5700	31	—45	8.1
19			40	32	11.5	0.15	500	100	100	0.15	500	100	6000	27	—57	7.9
20	市販品	900	40	36	11.8	—	—	80	80	—	—	80	6440	22	—48	7.5
21			60	20	11.6	0.13	480	90	90	0.13	480	90	6070	26	—46	8.2
—	市販品	850	80	11	11.1	0.12	420	70	70	0.12	420	70	6280	24	—45	7.9
—			—	—	—	—	—	120	120	—	—	120	6400	24	—	—
—	市販品	—	—	—	—	—	—	110	110	—	—	110	6470	24	—	—

注 1. 廃液……第1 HCGP No.2 エキスト (DP 廃液処理用) 排水。

2. 色度……1 度=ビスマルクトブラウン0.025mg/ℓ。

3. 備考欄の※印は、パラツキが大きく図4, 5から除外した。

因が明確でないで図4, 図5はそのバラつきも考慮して見なければならない。

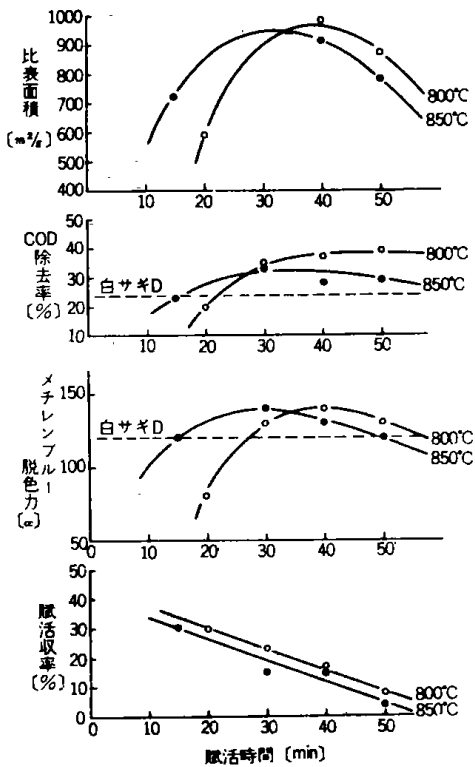


図4 活性炭の特性 (パーク)

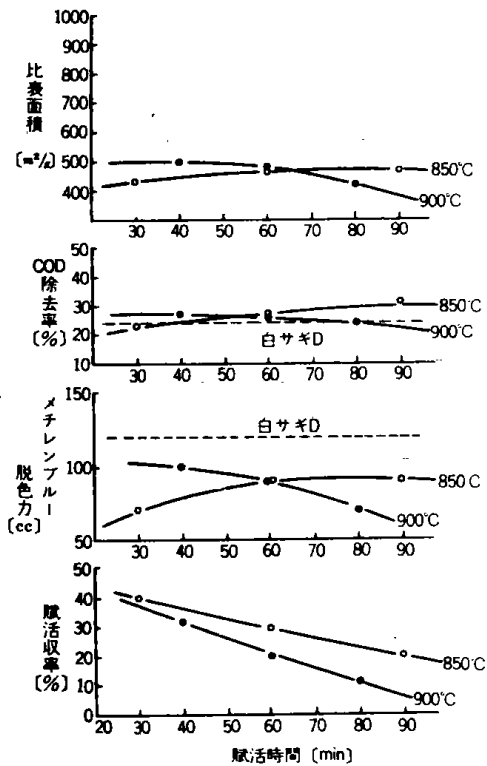


図5 活性炭の特性 (沈殿粕)

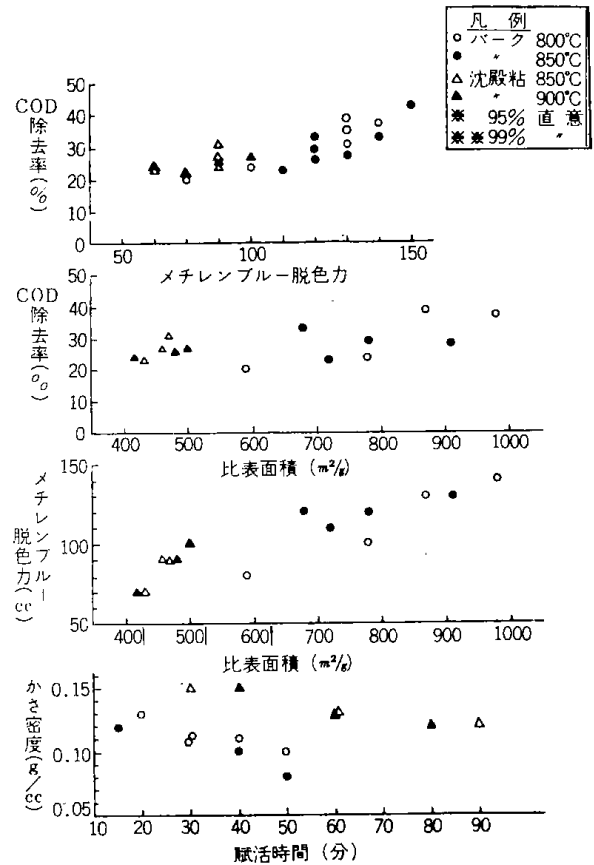


図6 各特性値間の関係

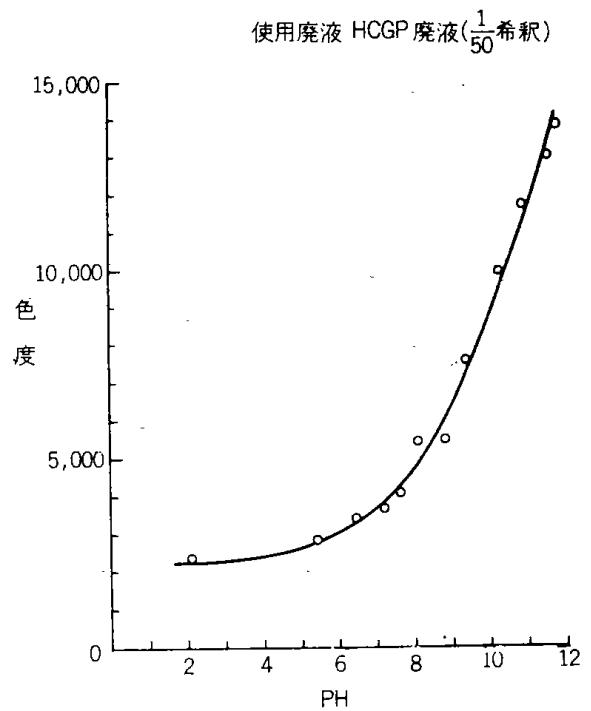


図7 PHと色度の関係

(その2)

1 概 要

流動化法によって製造実験を行なった活性炭を用いて水道用水質等に悪影響を及ぼし人体に害があるのではないかとわれているABSの吸着除去試験を行なった。

結果は、パークからのものは市販品と同等又はそれ以上の品質のものが多かったが、沈澱粕からのものは市販品と同等またはそれ以下であった。ここで使用した市販品とは白サギD(武田製薬), CAL(オルガノ)である。

2 ABS除去試験

(i) 検量線作製

○使用機器

日立EPU2型分光々電光度計

○使用陰イオン界面活性剤

スルホン化く酸ジ-2-エチルヘキシルナトリウム(東京化成社製 純度94%)

本報ではABSと略する。

(定量法)

JIS K0102工場廃水試験方法

22.1陰イオン界面活性剤によって行なった。

(ii) 吸着試験

○使用活性炭

第1報—その1—(苦研試 No72-64) 図4, 図5の活性炭の特性で用いた点のものを使用した。

但しメチレンブルー脱色力が一番よかったNo12のものもABS価と関係があると思われるので使用した。

(吸着試験法)

水道用粉末活性炭試験方法(日本水道協会)の5.2.

2 ABS吸着試験により行なった。但し残留ABSの定量は、JIS法によった。又陰イオン界面活性剤は、スルホン化く酸ジ-2-エチルヘキシルナトリウムを用いた。

(要 旨)

ABS 5.0 ppm 溶液に粉末活性炭を添加し1時間後の残留ABS濃度を測定する。残留濃度0.5 ppmにするために要する活性炭の量を、溶液に対する添加率(ppm)で表示したものを、ABS面といい低いほど性能もよい。

算定は、Freundlichの吸着等温式による。

注) 本報で使われている製品Noは、北開試にて製造した製品に一連ナンバーを付したものである。

第1報—その1—(苦研試 No72-64) 表2に示されるパーク・沈澱粕について合計21個の製品に、上より順にナンバーを付した。

3 結果及び考察

表1及び図1に示されるように、ABS吸着力は、パークからのものの多くは市販品と同等又はそれ以上のものが多くを占めた。

しかしながら沈澱粕からのものの内でよいものは、市販品と同程度のものが得られたが、総じて、市販品、パークからのものより劣っている。

図1より賦活時間に対してABS価をとると、パークでは賦活温度850℃では、賦活時間約20分~40分の間に、ゆるやかな谷を示したが賦活温度800℃では、谷を示さず賦活時間30分をこえるとはほぼ同じABS価を示すようになる。沈澱粕では賦活温度850℃のものは、賦活時間約50分~80分で、谷を示し、賦活温度900℃のものは賦活時間60分近辺にややするどい谷を示した。

図2より、ABS価と比表面積、メチレンブルー脱色力・COD除去率との間に原料別に見れば、弱い相関関係があるように思われる。

また、外村正治; 用水と廃水No.3195~200(1967)によれば、ABS価とメチレンブルー脱色力は、相関関係があるとしている。

図3~図5より吸着等温線は、いくつかの例外を除いて似た傾きをもっており、吸着能力の優劣はあって

表 I A B S 活性炭吸着試験表

バ							沈							澱							粕						
賦活温度 (℃)	賦活時間 (hr)	製品 No.	M 活性炭 添加量 (ppm)	残 留 A B S 量 (ppm)	X 吸 着 A B S 量 (ppm)	X/M 活性炭単 位当たりの A B S 吸 着 量	ABS価	賦活温度 (℃)	賦活時間 (hr)	製品 No.	M 活性炭 添加量 (ppm)	残 留 A B S 量 (ppm)	X 吸 着 A B S 量 (ppm)	X/M 活性炭単 位当たりの A B S 吸 着 量	ABS価												
800	20	1	25	2.56	2.44	0.097	83	850	30	14	15	3.94	1.06	0.071	82												
			40	1.56	3.44	0.086					25	3.00	2.00	0.080													
			50	1.32	3.68	0.072					50	1.84	3.16	0.063													
			60	0.94	4.04	0.067					60	1.30	3.70	0.062													
	30	2	10	3.32	1.68	0.168	52		60	15	75	0.64	4.36	0.058	56												
			25	1.64	3.36	0.134					10	3.88	1.12	0.112													
			50	0.56	4.44	0.089					25	2.40	2.60	0.104													
											50	0.74	4.26	0.085													
	40	4	10	3.68	1.32	0.132	48	90	17	10	3.44	1.56	0.156	58													
			25	2.24	2.76	0.110				25	1.82	3.18	0.127														
			40	0.74	4.26	0.107				50	0.70	4.30	0.086														
			50	0.32	4.68	0.074																					
	50	6	50	0.56	4.44	0.010	45	900	40	18	10	3.68	1.32	0.132	75												
			65	0.26	4.74	0.073					25	2.24	2.76	0.110													
			75	3.16	1.84	0.245					40	1.26	3.74	0.074													
			25	1.16	3.84	0.133					50	1.16	3.34	0.077													
800	40	4	50	0.39	4.67	0.072	48		900	60	20	60	0.74	4.26	0.071	50											
			65	0.30	4.70	0.072						25	2.56	2.44	0.097												
												40	0.78	4.22	0.106												
												50	0.70	4.30	0.086												
	50	6	75	3.16	1.84	0.245	45	40		18	10	3.68	1.32	0.132	75												
			25	1.16	3.84	0.133					25	2.24	2.76	0.110													
			50	0.37	4.61	0.072					40	1.26	3.14	0.074													
			65	0.30	4.70	0.072					50	1.16	3.34	0.077													
	850	15	7	50	0.71	4.29	0.036	58	900	60	20	60	0.74	4.26	0.071	50											
				65	0.38	4.62	0.071					25	2.56	2.44	0.097												
												40	0.78	4.22	0.106												
												50	0.50	4.50	0.090												
		30	9	50	0.71	4.29	0.036	49		80	21	50	1.32	3.68	0.072	65											
				65	0.38	4.62	0.071					10	3.84	1.16	0.116												
				10	2.96	2.04	0.204					25	2.24	2.76	0.110												
				25	1.33	3.67	0.147					50	1.05	3.95	0.079												
850	40	11	50	0.48	4.52	0.090	54	市 販 品 活 性 炭							55												
			65	0.31	4.67	0.072		武田 薬品 白サ ギD	—	10	2.96	2.04	0.204														
										25	1.32	3.68	0.147														
										40	0.91	4.09	0.102														
	40	12	10	2.96	2.04	0.204	36			50	—	50	0.72	4.28	0.086	55											
			15	2.02	2.98	0.199		60	0.38			4.62	0.077														
			25	1.16	3.84	0.154		10	2.96			2.04	0.204														
			35	0.52	4.48	0.128		25	1.32			3.68	0.147														
	50	13	10	3.32	1.68	0.168	54	オル ガノ CAL	—	50	0.72	4.28	0.086	55													
			25	1.60	3.40	0.136				50	0.72	4.28	0.086														
			50	0.56	4.44	0.087				55	0.50	4.50	0.082														

製品No.はP2の注)を参照のこと

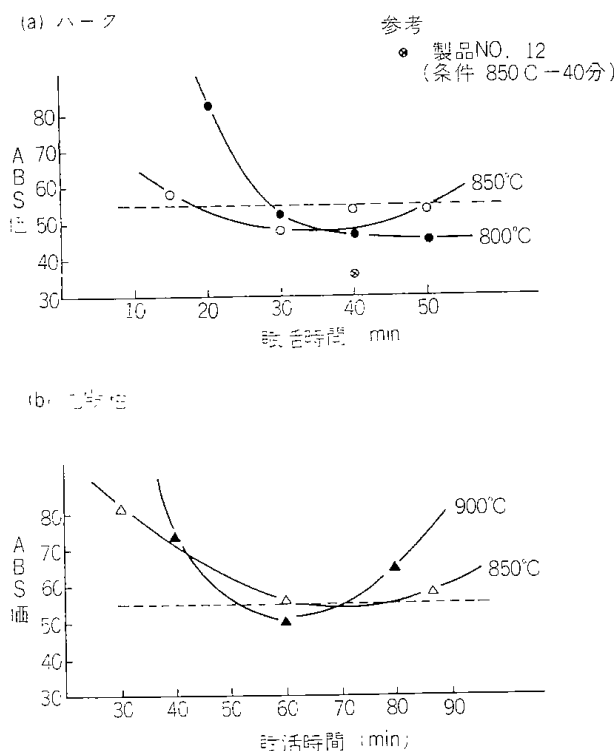


図1 活性炭の特性

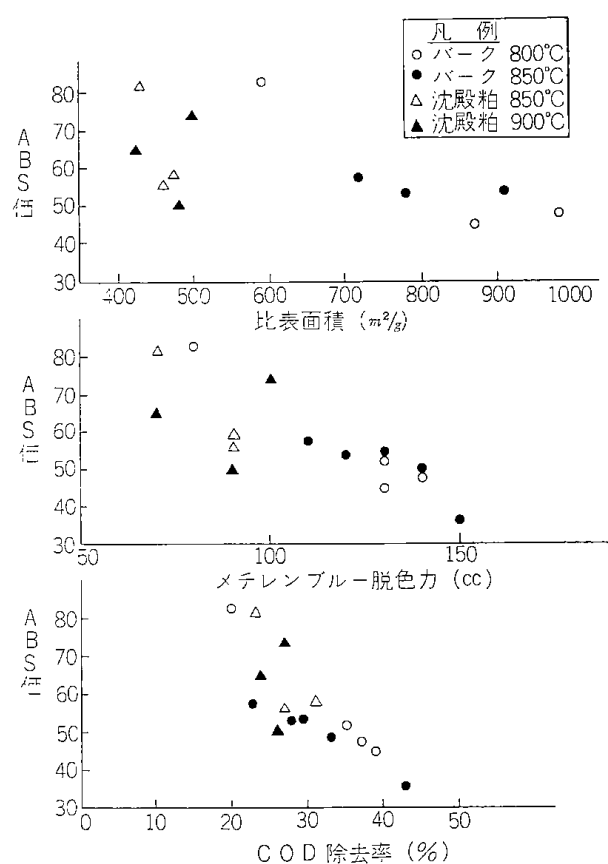


図2 各特性値の関係

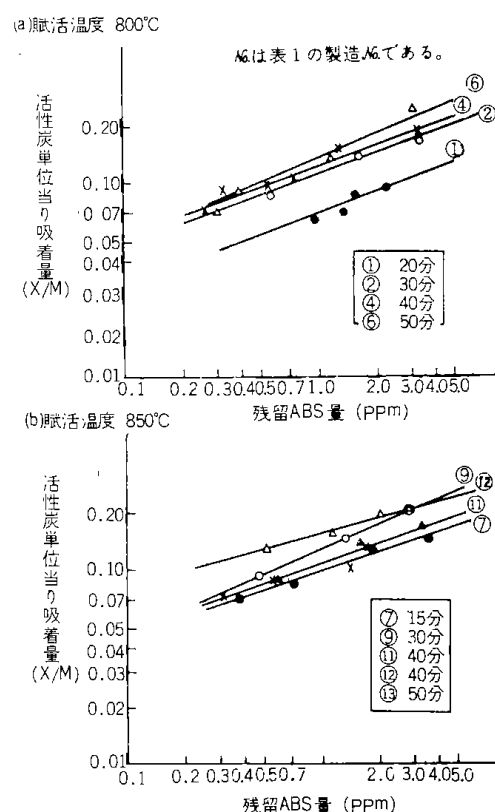


図3 Freundlich の吸着等温式 (バーク)

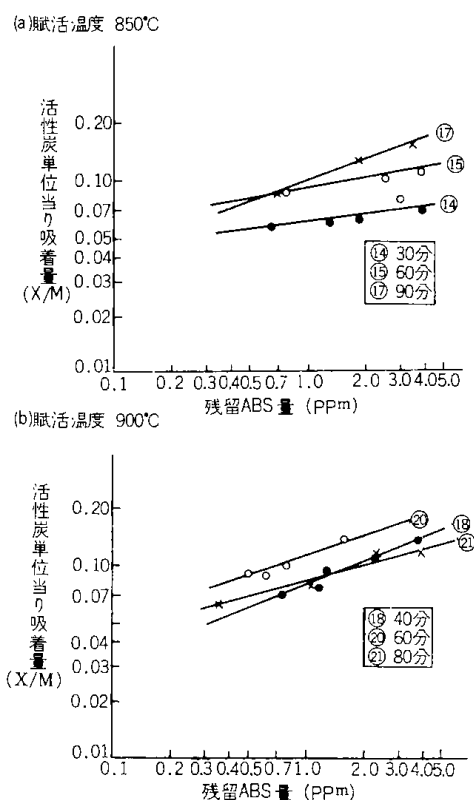


図4 Freundlich の吸着等温式

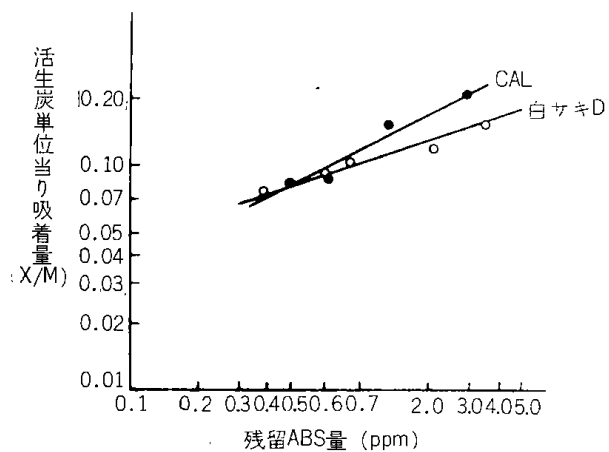


図5 Freundlichの吸着等温式(市販品)
もABS濃度に対して似た吸着傾向をもっている。

表2 ABS検量線作製データ

濃度 (mg/50cc)	吸光度			
	1	2	3	4
0.02	0.097	0.062	0.060	0.200
0.04	0.170			
0.05	0.265	0.155	0.200	
0.10	0.390	0.394	0.402	
0.15	0.610	0.600		
0.20	0.840	0.820	0.850	

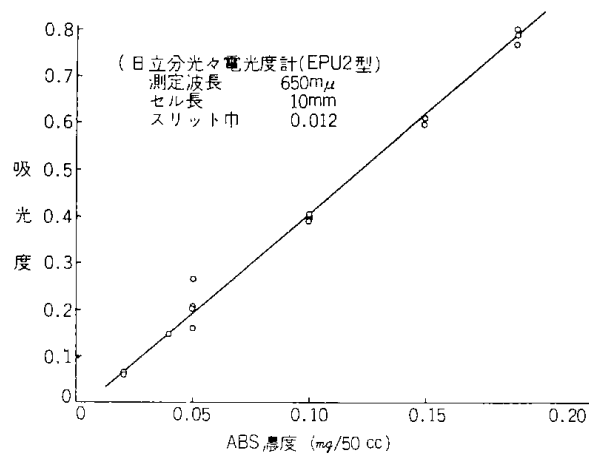


図6 陰イオン界面活剤検量線

(その3)

1 概 要

前報にひきつづき、流動層で製造した活性炭を用いて、メッキ工場等で使用されるクロム (Cr^{+6}) の活性炭による吸着除去試験を行なった。結果はピッツバーグ C A L が若干効果があったのみで、バーク、沈澱粕からの活性炭共メチレンブルー吸着力等からみて一番効果がありそうなものを用いて、吸着試験を行なったが、クロムに対して30倍量の活性炭を添加しても効果がみられなかった。

2 クロム吸着除去試験

(i) 検量線作製

○使用機器

日立 E P U 2 型分光々電光度計

(定量法)

JIS K0102工場排水試験方法51.2.1によった。

(ii) 吸着試験

○使用活性炭

第1報—その1—(苦研試No72・63) 表2に示されるNo12, No20のものを用いた。

又、市販活性炭としてオルガノ C A L, 白サギ D を用いた。

○使用クロム液

検量線作製に使用した $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ を用いた。

(吸着試験法)

活性炭をクロム含水液に添加し1時間振とう後、その液を濾過しその濾液をJIS法により定量した。

3 結果及び考察

クロムメッキ工場排水中には、 CrO_3 で、100ppm程度含まれている。

そこでクロム初濃度50ppm(asCr)で、バークで一番品質のよいと思われるNo12のものと市販品のオルガノ C A L を用いて吸着試験を行なったが、ほとんど効果を示さなかった。

そこでクロム初濃度10ppmで、バーク、沈澱粕の一

表1 クロム吸着試験結果

(a) クロム初濃度50ppmの場合

	活 性 炭 添加率(ppm)	クロム残存 濃 度(ppm)	ク ロ ム 除去率(%)
バーク	25	51.5	-3.0
	50	49.5	1.0
No. 12	100	48.8	2.4
オルガノ	100	46.5	7.0
C A L	300	47.5	15.0

(b) クロム初濃度10ppm

	活 性 炭 添加率(ppm)	クロム残存 濃 度(ppm)	ク ロ ム 除去率(%)
バーク	100	—	—
	200	—	—
No. 12	300	10.9	-9.0
沈澱粕	100	—	—
	200	—	—
No. 20	300	10.9	-9.0
オルガノ	100	7.8	22.0
	200	6.7	33.0
C A L	300	6.0	50.0
白サギ	100	9.3	7.0
	200	9.8	2.0
D	300	8.5	15.0

注) Noは、第1報—その1—(苦研試No72-64) 表2の製造Noによる。

番品質のよいと思われるNo12, No20のものと市販品のオルガノ C A L, 白サギ D を用いて吸着試験を行なったが、クロムの30倍量の活性炭を用いたのにもかかわらず、オルガノ C A L が若干きいたのみで他はほとんど効果を示さなかった。よって、クロムに対する活性炭の吸着能力は期待できないものとして、実験をうちきった。

C・Fパルプを原料とする活性炭の製造

石橋 一二・野田 良男

渋谷 梅吉(本州製紙KK)

1 実験の目的

工場廃棄物の有効利用の一つとして、鉋路工場C・Fパルプ(クラリファイヤースラッジ)について、流動層による乾留物を賦活用炭材として、小型回分式流動層を用い水蒸気賦活を行ない、生成物の基礎資料を得ることを目的として実験を行なった。

2 結 果

今回の実験からC・Fパルプ(CGP)を原料とした賦活生成物は、活性炭の基礎的な評価基準となるその内部表面積、メチレンブルー吸着量から見て、一応市販品中級程度のものが得られることが判明した。

3 実験装置および方法

3・1 試料の調整

試料は、No.1クラリファイヤーより排出されるスラッジ(水分78%~80%)をニーダーで捏和後、球形造粒機(マルメライザー)にて造粒し、回分式流動層乾燥機(ミゼットドライヤー)で水分14%~15%に乾燥したものを試料とした。

造粒した試料の粒度分布および工業分析値は、表1に示した通りである。

尚使用した

ニ ー ダ ー KDHJ-20型 }
マルメライザーQ - 400型 } は、不二パウダ
ミゼットドライヤーMD-A400型 } ルKK製によった。

3・2 乾留方法および試料調整

乾留は径105mmの自燃式攪拌流動層(図1)を用いて行なった。炭化温度(t_{bc})は400℃、500℃の2点について行なった。

この炭化物をふるい分けて、1mm Passのものを賦活用炭材とした。炭化物の工業分析値は、表1に示した通りである。

3・3 賦活装置および方法

賦活装置は石英製、径40mm、中心部に石英製分散板を有し、温度は外熱量で制御する回分式流動層(図2)を用いて行なった。賦活ガスは全水蒸気(1.5

表1 工業分析値

	原 料	400℃炭化	500℃炭化
かさ比重(g/cc)	0.289	0.200	0.200
水 分(%)	15.08	1.90	1.10
灰 分(%)	4.01	16.69	20.65
揮 発 分(%)	72.78	29.64	23.12
固定炭素(%)	8.13	51.77	55.13
粒(3.36mm ON	0.5%		
度2mm ON	21.0		但し2mm
分1mm ON	64.0		Passのみ
布1mm Pass	14.5		使用した。
表面積(m ² /g)		3.15	4.14
炭化収率(%)		19.2	20.5

注 t_{bc} = 炭化温度

t_{ba} = 賦活温度

θ = 賦活時間

S = 表 面 積

M・B = メチレンブルー吸着量

g/mm)で、試料は30gとした。

賦活温度(t_{ba})は、800℃、850℃、900℃について、賦活時間 θ を各々次の通り行なった。

$t_{bc}(^{\circ}\text{C})$	$t_{ba}(^{\circ}\text{C})$	θ min			
400	800	15	30	45	60
	850	10	20	30	40
	900	5	15	25	
500	800	10	20	30	40
	850	10	20	30	40
	900	5	15	25	

4 賦活物の性状試験方法

賦活生成物について、収率(Y)、かさ比重(ρ_b)、pH、メチレンブルー吸着量(M・B)、内部表面積(S)の試験を行なった。

4・1 メチレンブルー吸着量の測定

濃度300mg/lのM・B溶液の適当量に試料0.2gを入れ、30分振とう後、分光光度計(波長665m μ)によっ

表 2

$t_{bc}(\%)$	$t_{ba}(^{\circ}\text{C})$	$\theta(\text{min})$	$Y(\%)$	$S(\text{m}^2/\text{g})$		$M \cdot B(\text{mg}/\text{g})$		pH	
				前処理前	酸処理後	前処理前	酸処理後	酸処理前	酸処理後
400	800	15	47.0	631	633	133	160	12.3	6.55
		25	33.7	593	685	153	207	12.5	7.40
		30	31.7	579	736	154	202	12.35	7.05
		40	23.7	300	462	67	116	12.20	7.35
		60	12.0	—	—	—	—	—	—
	850	10	54.0	526	626	79	104	12.7	6.60
		20	39.3	633	923	165	239	12.7	6.60
		30	24.0	433	988	151	273	12.7	6.45
		40	15.0	—	—	51	80	—	7.00
	900	6	46.3	510	550	78	85	12.3	7.40
		15	31.3	530	714	180	205	12.5	7.40
		25	15.3	—	—	—	—	—	—
500	800	10	57.3	516	—	87	99	12.45	7.40
		20	43.0	465	—	136	141	12.5	7.25
		30	31.7	369	—	119	192	12.45	7.25
		40	23.0	229	—	30	130	12.55	7.35
	850	10	51.7	520	—	112	135	12.50	7.00
		20	35.3	475	—	142	169	12.45	7.00
		30	20.0	145	—	57	78	12.45	7.50
		40	16.3	—	—	—	—	—	—
	900	5	59.0	458	—	76	99	12.50	6.75
		15	38.0	469	—	122	161	12.80	7.45
		25	17.0	—	—	—	—	—	—

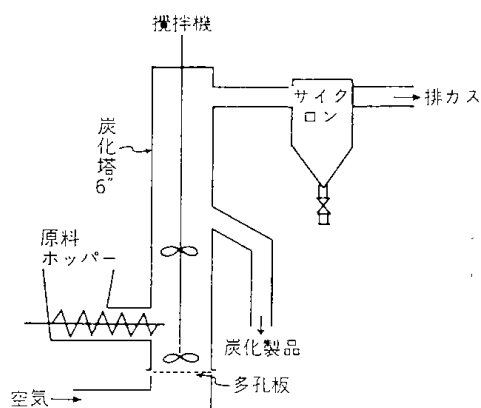


図 1 炭化装置

て吸光度を求め、吸着量を mg/g で表示した。

$M \cdot B$ 溶液は JISK1470-1967 に準じた。

尚、生成物の pH が非常に高いので、生成物を塩酸(5% 溶液) で中和後の $M \cdot B$ 吸着量も測定した。

4・2 内部表面積の測定

ガス吸着を利用し、 $B \cdot E \cdot T$ 式より内部表面積を求める方法によった。即ち、液体窒素温度において吸着ガス(N_2)と希釈ガス(He)との混合ガス中より N_2 を吸着させ、これを熱伝導度によって測定し、 $B \cdot E \cdot T$ 式より内部表面積を求めた。測定装置は柴田製、自記表面積測定装置 SA-200 によった。

5 賦活試験結果および考察

5・1 収率—賦活時間 ($Y-\theta$)

結果は図 3 および図 4 に示した通り、賦活温度が高い程その収率は急激に低下する。生成物の表面積、

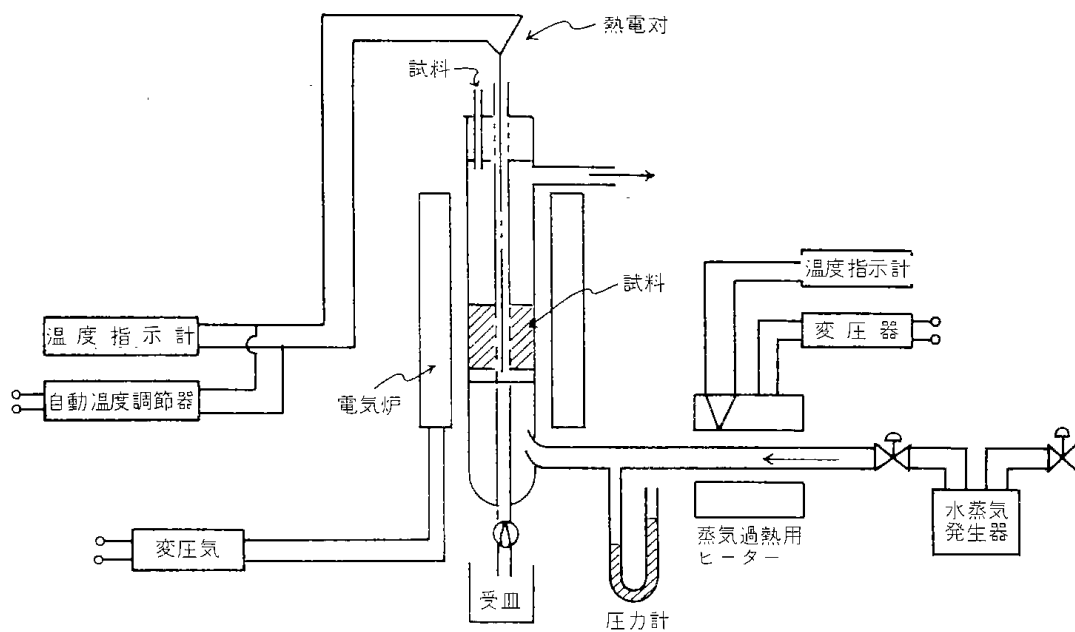
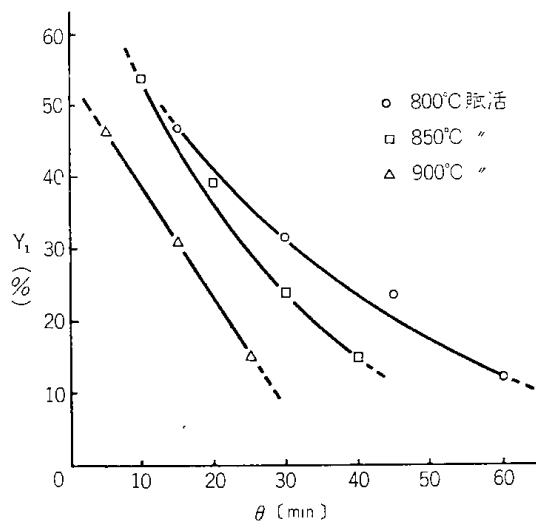
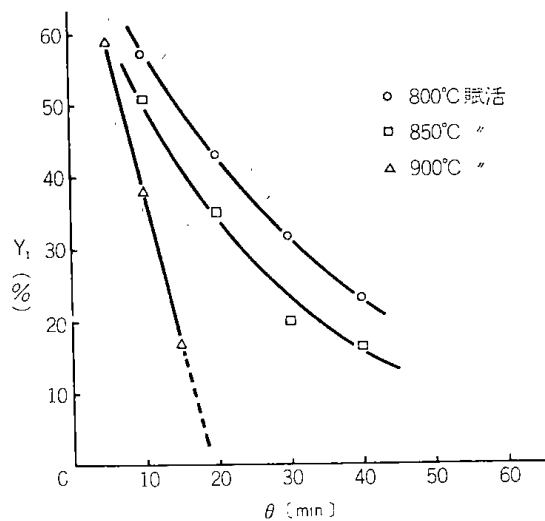
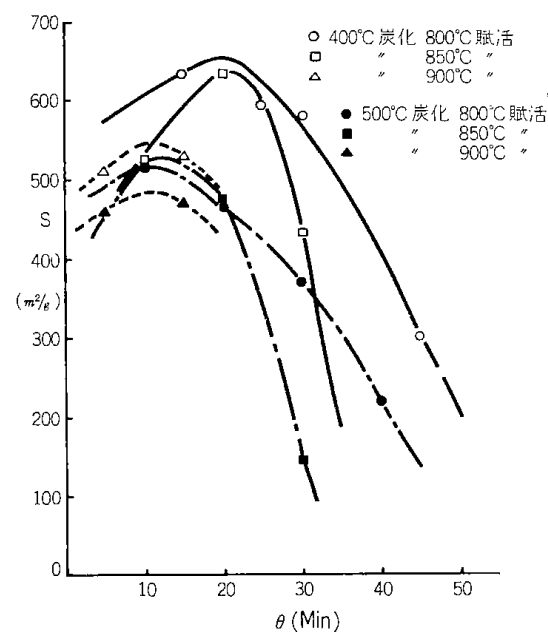


図2 小型回分式流動賦活装置

図3 $Y_1 - \theta$ 炭化条件400°C図4 $Y_1 - \theta$ 炭化条件500°C図5 $S - \theta$ (中和前)

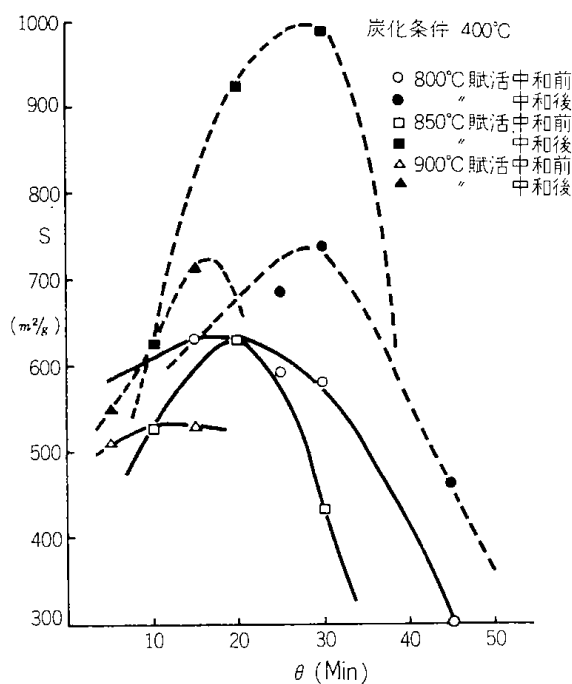
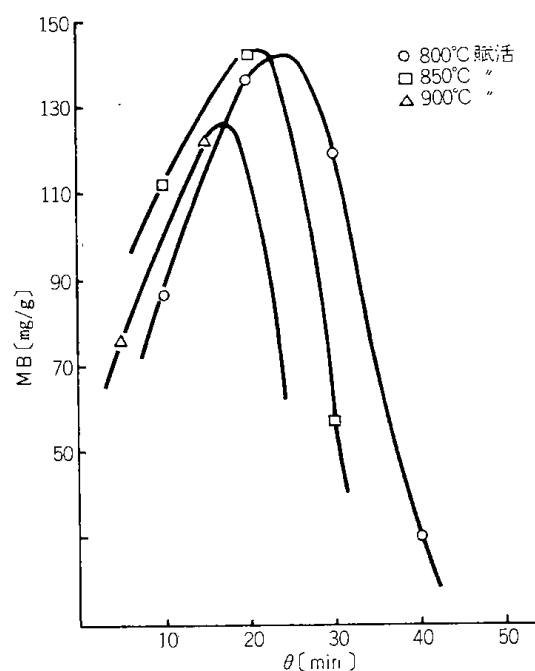
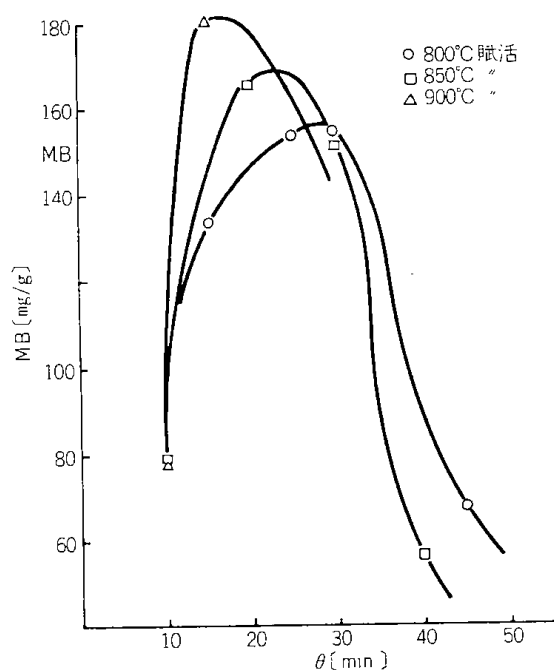
M・B吸着量の高いのは、炭化条件400°C，賦活温度20分前後であり，その収率は35%～45%である。

5・2 表面積—賦活時間 ($S - \theta$)

図5, 6 参照

炭化温度400°Cと500°Cでは，400°C炭化の方が，全般的に高い値を示している。その最高値は賦活温度850°C，20分で633m²/gである。

更にこれを塩酸処理すると表面積は増大する。その

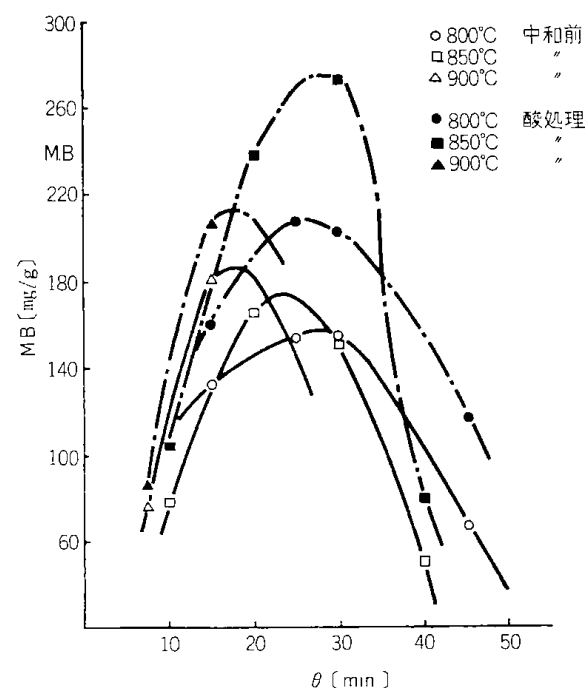
図6 S- θ (中和前後比較)図8 MB- θ 炭化条件500°C図7 MB- θ 炭化条件400°C

最高値は、炭化条件400°C、賦活温度850°C、賦活時間30分で988 m^2/g であった。

塩酸処理による表面積の増大は生成物に残留しているフリーアルカリが塩酸により離脱されるものと推察される。

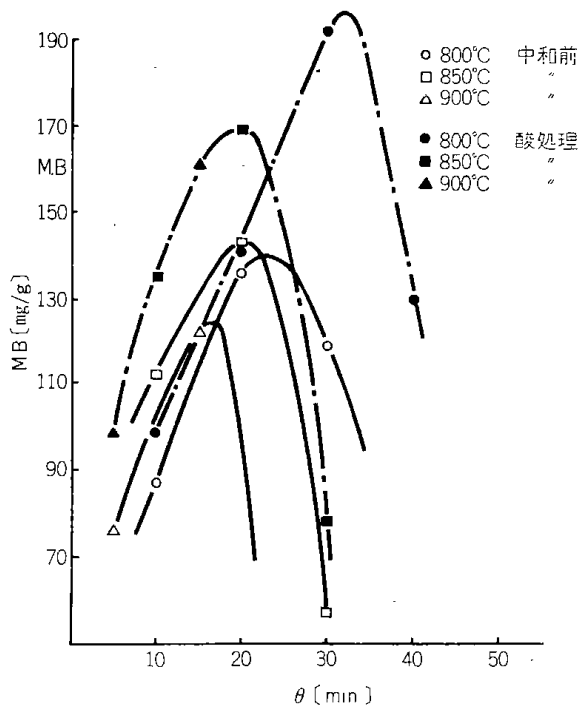
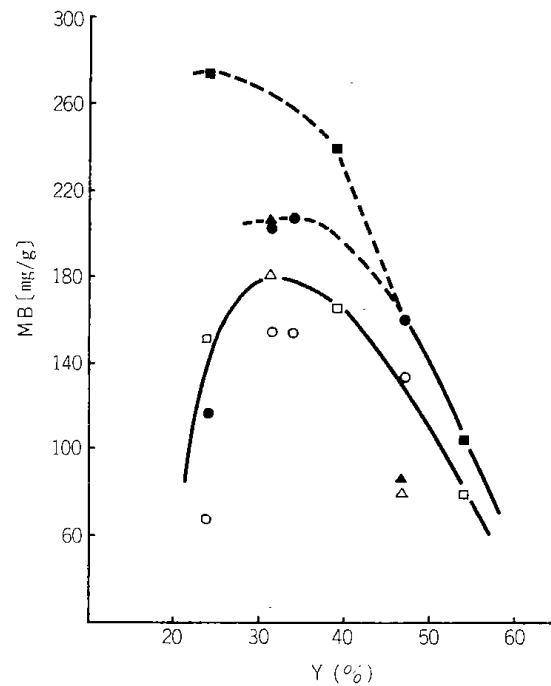
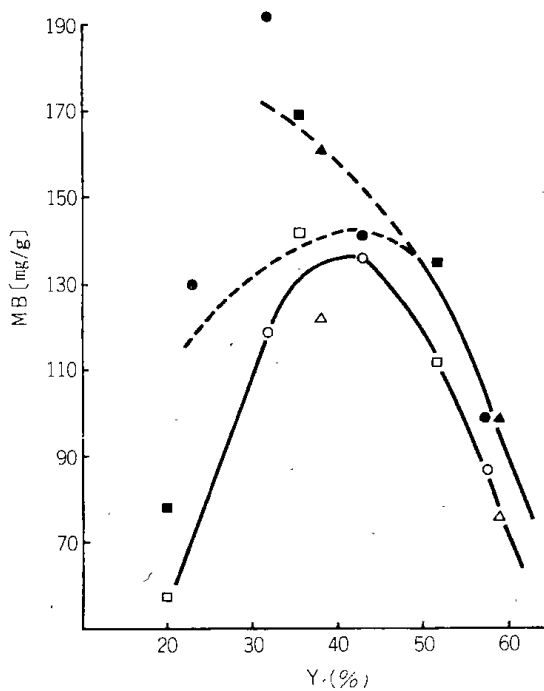
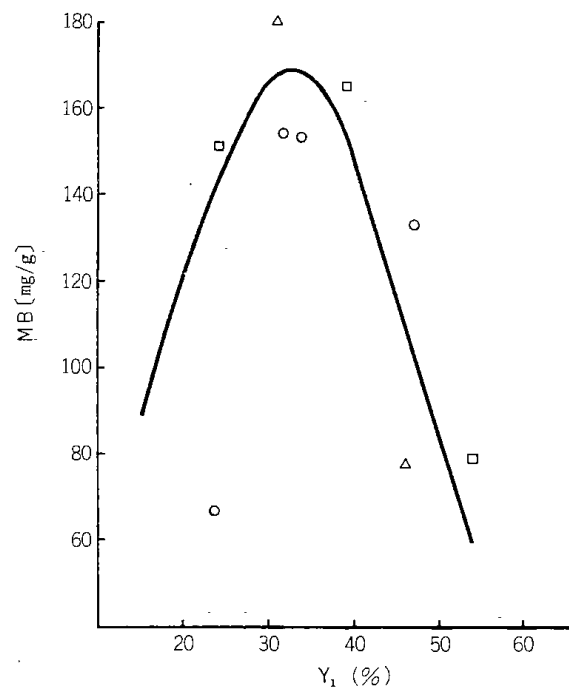
5・3 メチレンブルー吸着量—賦活時間 (M・B- θ)

図7～10参照

図9 MB- θ 中和前後比較 炭化条件400°C

M・B吸着量も表面積とほぼ同じ傾向を示している。その塩酸処理後の最大値は、炭化温度400°C、賦活温度850°C—30分で273 mg/g を示し、次いで、850°C—20分の239 mg/g である。

又、900°C—15分でも比較的高い値(塩酸処理前180 mg/g)のところがあるが、その範囲がせまいため、操業上のコントロールは非常に困難と考えられる。またMB吸着量と収率、かさ密度(ρ_b)と賦活時間(θ)の

図10 MB- θ 中和前後比較 炭化条件500°C図12 MB- Y_1 炭化条件500°C図11 MB- Y_1 炭化条件400°C図13 MB- Y_1 炭化条件400°C

関係を参考値として図11～16に示す。

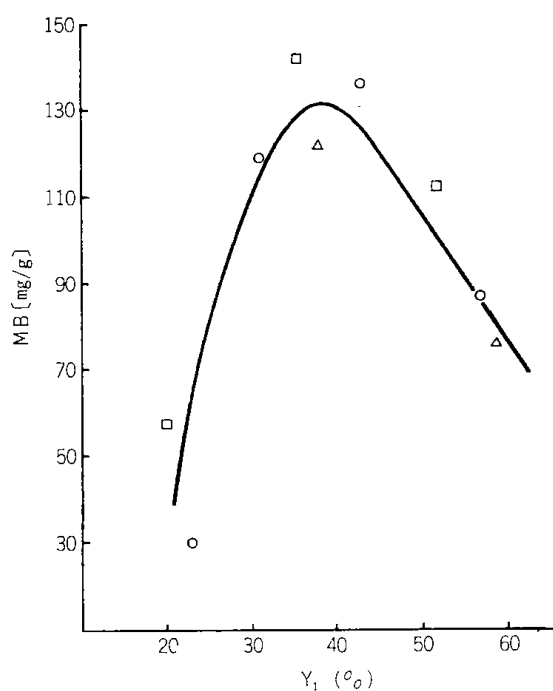
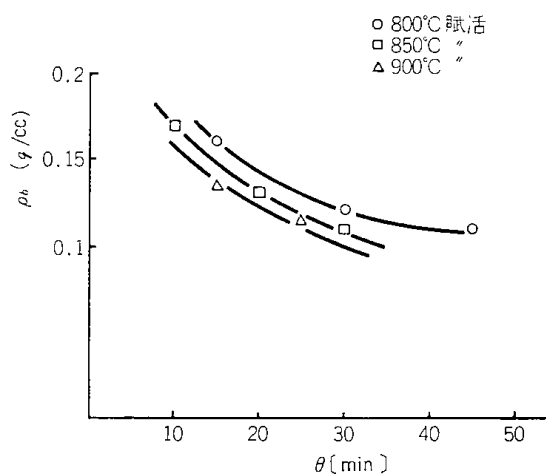
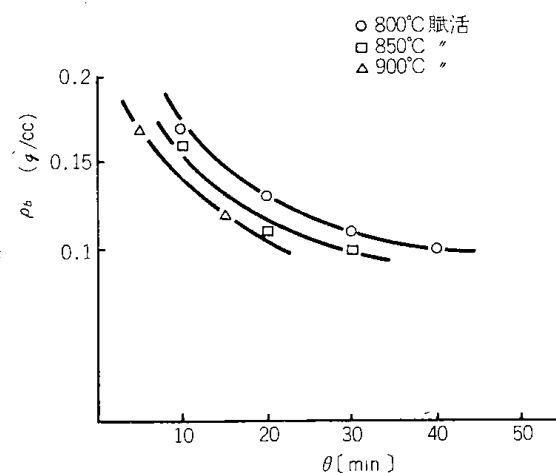
6 ま と め

6・1 原料の造粒自体は比較的容易であるが、均一な粒度を得るためには、造粒時の水分のバラツキ問題、CGPとKPの繊維長の違いによる問題等諸試験が

必要である。

6・2 炭化温度は400°C、500°Cの2水準で実施したが、低い方が望ましい結果が得られた。400°Cは熱分解の完了時点であり、500°Cは熱分解の完了安定した時点である。

今回の実験結果から、熱分解の完了する以前に水蒸

図14 MB-Y₁ 炭化条件500°C図15 ρ_b - θ 炭化条件400°C図16 ρ_b - θ 炭化条件500°C

気賦活をした方が望ましいことが推測される。従って、350°C附近に於て炭化試験する必要があると思われる。参考までに熱天秤による重量減少率を図17に示す。

6-3 炭化収率については、いずれの場合も、設定温度で安定した炭化時間が短く(試料が少なくない)今回の実験のみで断定することは困難である。更に追及する必要がある。

6-4 賦活温度および時間は850°C-20~30minが最適と思われる。M・B吸着量で165mg/g, 表面積で633 m²/gを示している。

6-5 賦活生成物を酸処理する事により、その表面積およびM・B吸着量は増大し、表面積 988 m²/g, M・B吸着量273mg/g程度まで上昇する。

市販石炭系活性炭CALとの比較は

CAL M・B=208mg/g S=1,000m²/g

C.Fパルプ炭 M・B=273mg/g S= 988m²/g

7 結 言

パルプ工場の廃棄物の有効利用法としてC.F.パルプ(クラリーファイヤースラッジ)を造粒し、流動層によって炭化、賦活を行なった結果、市販活性炭(液相用)と同等以上の活性炭を得た。このことからさらに造粒方法の適切な検討を加えることにより充分、処水処理用として有用な活性炭を得るものと考えられた。

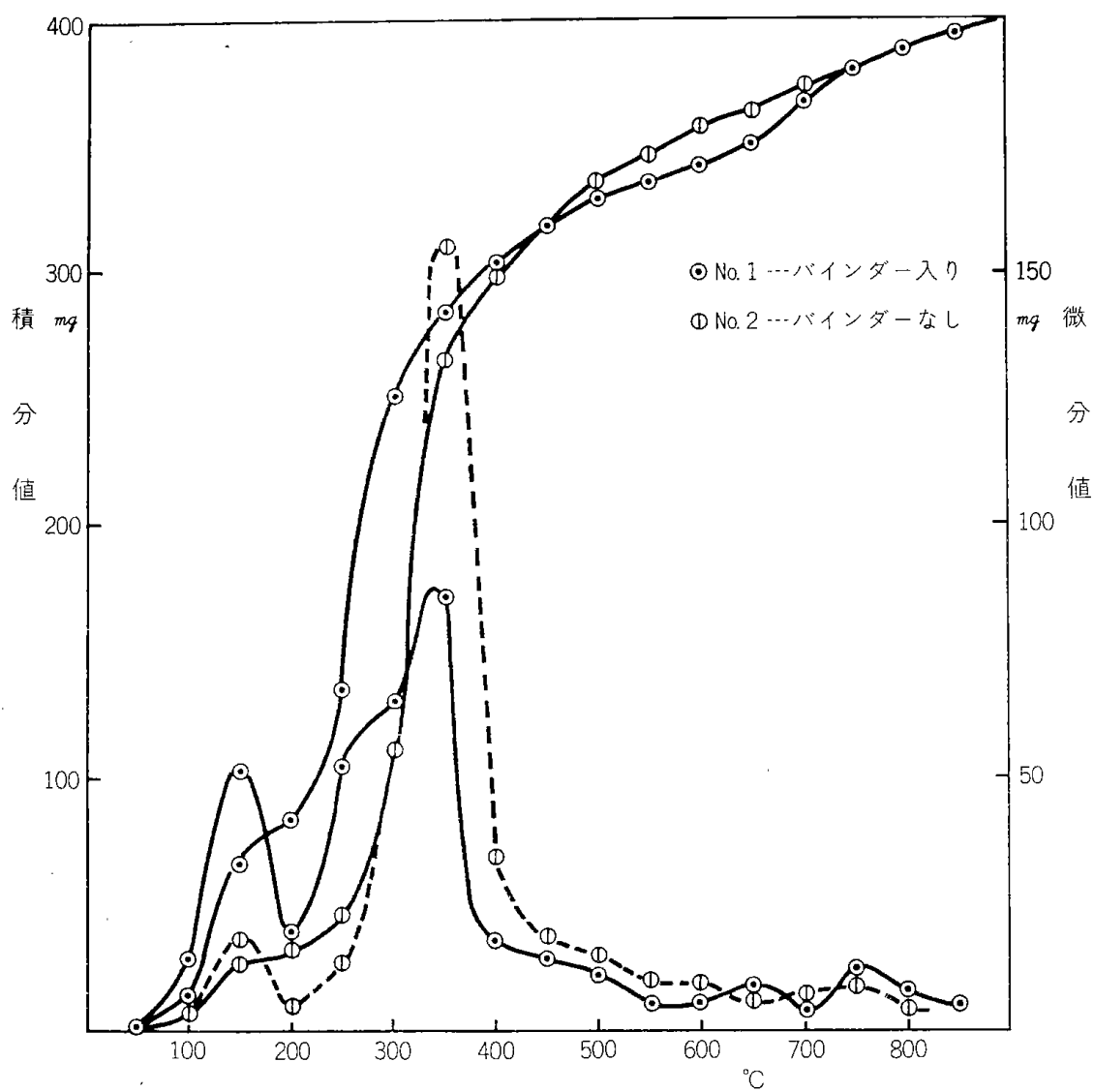


図17 熱分解曲線

重質油分解残渣を原料とする活性炭

石橋 一二・野田 良男・三井 茂夫

高倉 一郎(日本ゼオン)

1. 目 的

1,300℃ 附近の高温によるナフサ分解プラントより廃棄されるカーボンスラッジの有効利用として流動層による炭化賦活を行ない活性炭製造の基礎的資料を得ることを目的とした。

2. 原 料

カーボンスラッジは、水分42%程含有している為、更に乾燥を必要とした。天日乾燥後、更に90℃にてバット乾燥を行ない原料として用いた。原料は、8メッシュ以下の粉末状に粉碎し用いた。各乾燥条件での工業分析値を表1に示す。

表1 試料の調製条件及び工業分析

	水 分 (%)	揮 発 分 (%)	灰 分 (%)	固定炭素 (%)
カーボンスラッジ	42	37	—	—
天 日 乾 燥 後	23	51	—	—
バ ッ ト 乾 燥 後	55.9	37.5	0.87	55.7

3. 実験及び実験方法

炭化装置を図1に示す。内径155mmφ、層高300mm、分散板は、孔径2mm、開孔比1%のものを使用した。攪拌機回転数80rpmである。カーボンスラッジは、目皿上部のところにあるスクリーフィーダーによって連続的に層内に供給、乾留され、溢流管を通して排出される。カーボンスラッジは、約150℃にて軟化しは

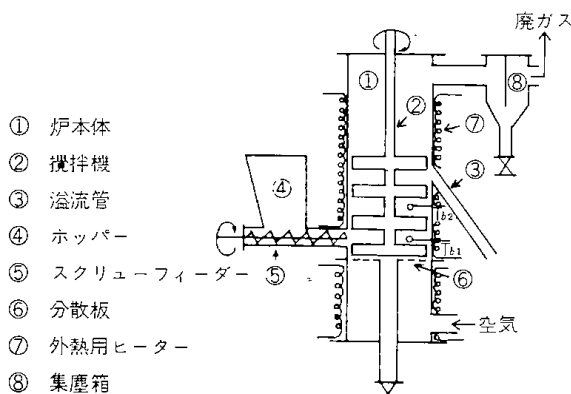


図1 炭化装置

じめる為、低温より段階的に流動炭化を行なった。200℃にて乾留を行なったものを更に270~300℃続いて400℃と順次に3段階の炭化を行なった。この400℃炭化物を賦活の対称とした。賦活装置を図2に示す。内径40mmの石英製流動賦活炉を用いた、¹⁾ 目皿は、石英ガラス焼結板、開孔比約1.6%のものである。得られた400℃炭化物を、スチーム流量1.5g/min、温度800, 850, 900℃にて行なった。

4. 実験結果及び考察

4.1 炭 化

流動炭化の結果を表2に示す。400℃炭化物は固定炭素80%と、活性炭の炭材として適当なものが得られた。流動炭化は、200℃の段階では、カーボンスラッジの粘着性の為、炭化運転は、可能であったが、円滑な継続運転は、困難であった。200℃流動炭化終了後、300, 400℃の運転はさほど困難なものではなかった。

表2 カーボンスラッジ炭化時の収率及び工業分析

試 料	原料より の 収 率 (%)	工 業 分 析 値			
		水 分 (%)	揮 発 分 (%)	灰 分 (%)	固定炭素 (%)
原 料	—	5.9	37.5	0.87	55.7
200℃炭化物	58.3	1.1	33.0	0.87	65.0
270-300℃炭化物	43.8	1.25	26.0	1.01	71.7
400℃炭化物	38.7	1.57	16.5	1.92	80.0

4.2 賦 活

400℃炭材を用い賦活した結果を図3に示す。活性炭の能力の評価として、メチレンブルー吸着能(MB mg/g)、及び表面積($S\text{m}^2/\text{g}$)にて検討した。測定法は石橋¹⁾らによった。MBとしては、最大能力、約500 mg/g Sは、1,600 m^2/g のものが得られ、かなり性能の高い活性炭となる。MB 200 mg/gのものは、原料より18.2%の収率で得られ廃棄物の効果的利用としては良好なものと思われる。SとMBの相関図では直線の勾配からMB 1分子の占める表面積は160 $\text{\AA}^2$ となり、石炭系の180 $\text{\AA}^2$ ²⁾と比較しやや小さい結果を示して

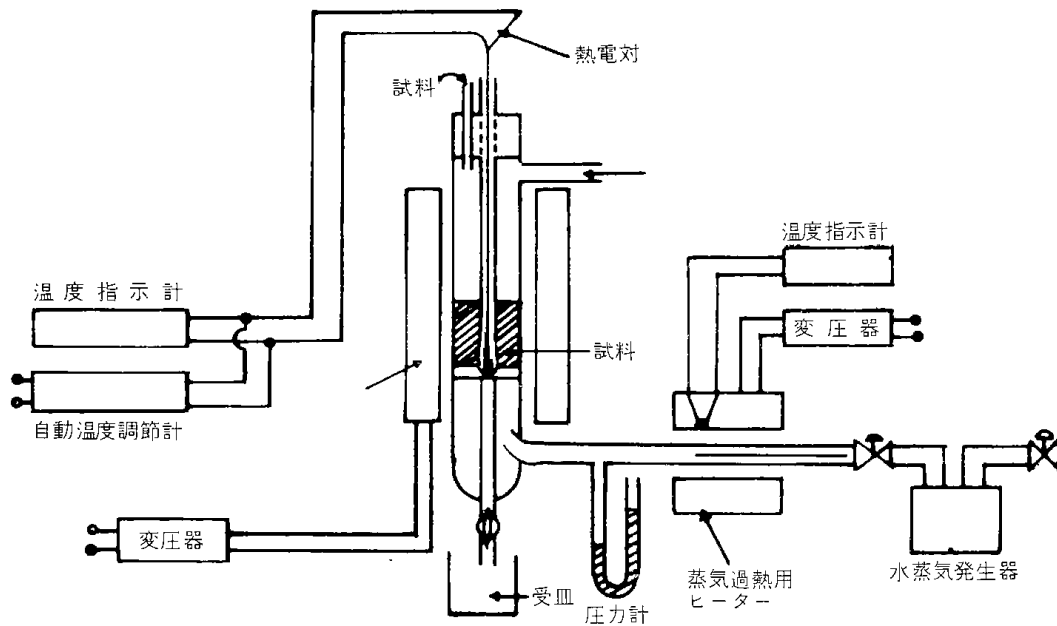


図2 小型回分式流動賦活装置

いる。

4・3 流通試験

カーボンスラッジよりの活性炭のより実用的な評価を行なう為に、メチレンブルー水溶液の流通テストを行なった(図3)。その結果を表3に示す。評価基準として、市販CALを用いたがMB307mg/gのものは、CALよりも良い結果を示したが、CALと同程度のMB値を持つものは、劣る結果であるがテストに用いたメチレンブルーは分子径も比較的大きいことから他の吸着質を用いた検討をさらに進める必要があると考えられる。

表3 カーボンスラッジ活性炭の流通試験
流通条件

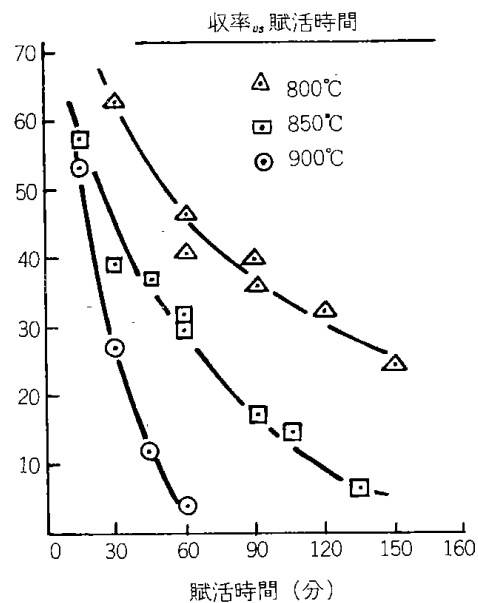
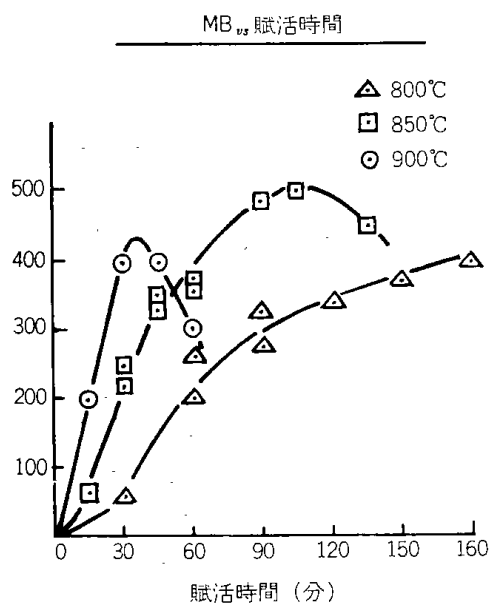
MB : 0.3g/l(水溶液)

流速 : 11ml/min

カラム径 : 15mm

L_c : 30cm

試料	MB(mg/g)	MB溶液1l流通するに必要な活性炭量(g/l)
カーボンスラッジ	307	1.77
"	219	3.35
CAL	230	2.97



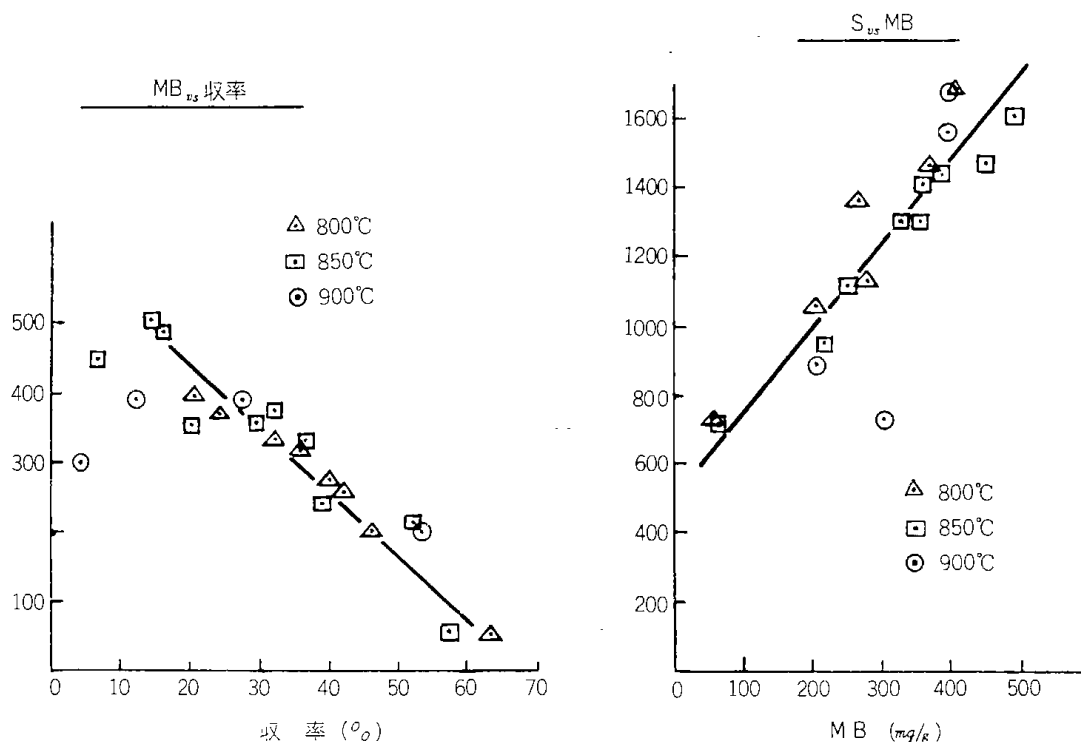


図3 賦活の結果

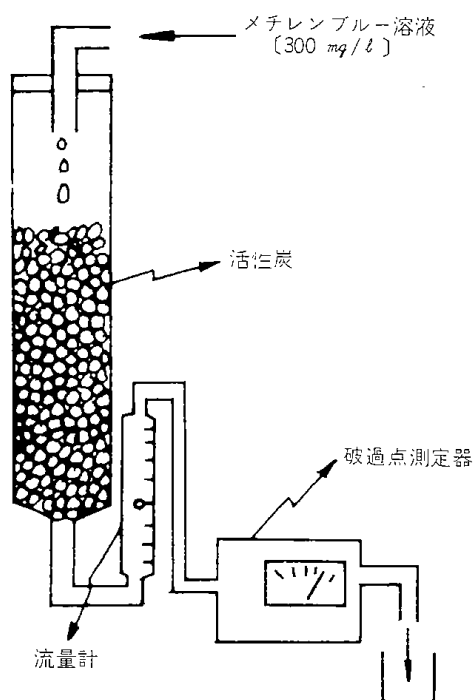


図4 単一接触吸着試験装置

4・4 固定床炭化物と流動床炭化物の違い

350～400℃, 5時間, 固定床炭化したものを, 流動賦活を行ない流動床炭化物の賦活物と比較した結果を表4に示す。流動床炭化物が, 固定床に比較し極めて良い炭材であることがわかる。この原因については,

固定床炭化物は, 炭化の際の温度分布が不均一の為, 一部コークス化したものが混入していること, 流動床の場合酸化雰囲気であること等が考えられるが, 更に検討を要する。

表4 固定床炭化物と流動床炭化物の比較

炭化物の種類	賦活条件	MB(mg/g)	S(m ² /g)
固定床350～400℃, 5時間, 乾留物粒径32メッシュ以上	900℃×2hrs	5	60.8
固定床350～400℃, 5時間, 乾留物粒径32メッシュ以下	900℃×1hr	22	141.7
流動床 400℃	900℃×45min	395	1,680

結 論

カーボンスラッジより流動床乾留により活性炭の炭材として極めて良質のものが得られる。しかしながら, カーボンスラッジが軟化点を有する為, その軟化点附近の流動炭化に工夫を要する。

記号 MB; (メチレンブルー吸着量) S; (表面積)

文献1) 石橋ら日本化学会, 第24年会要旨集

2) 石橋ら燃協誌投稿中

バーク（針葉樹樹皮）を原料とする活性炭の製造

河 端 淳 一 ・ 田 崎 米 四 郎 ・ 三 井 茂 夫

1 賦活用炭材の製造

針葉樹の樹皮を、カッター型粉碎機で粉碎し、0.5～2.0%に篩分けしたものを、内径300mmの内熱式攪拌流動層（炉の材質：SUS32，ガス分散板：開孔比0.5%，穴径2mm，溢流管の高さ：分散板より500mm）によって炭化温度450℃で連続に炭化した。

流動化ガスは空気を使用し、ガス速度は12.5cm/sec〔NTP〕とした。この時、原料の U_{mf} 、及び炭化物の U_{mf} は共に20cm/sec〔NTP〕であった。

なお、炭化収率は約83%である。

2 賦活実験

賦活装置は本報告中の「多段攪拌流動層による活性

炭の製造試験」に於ける装置の第3段目（内径500mm，分散板，開孔比1%，穴径2mm）を使用し、回分式で実験を行なった。

賦活ガスは、プロパンの燃焼ガスと水蒸気との混合ガスを使用し、実験No. 6, 7では、空気と水蒸気の混合したものを使用した。

なお、所定の賦活温度まで昇温する時間は、約30分であった。

3 実験結果

結果を表1に示す。

MBと θ 、Sと θ との関係を図1, 2に示す。

この結果から賦活温度は750℃～800℃，賦活時間は60～80分が適当であると言えよう。

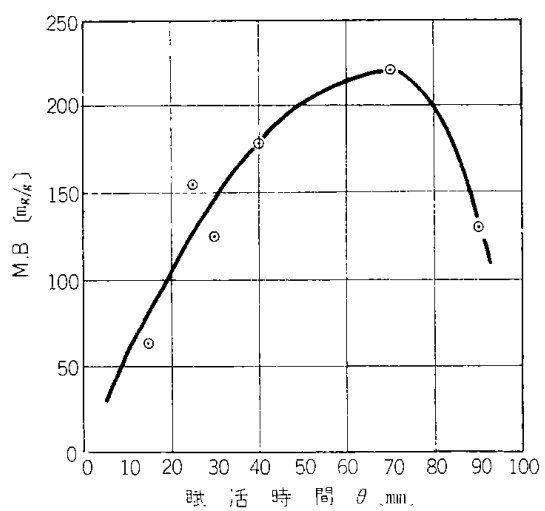
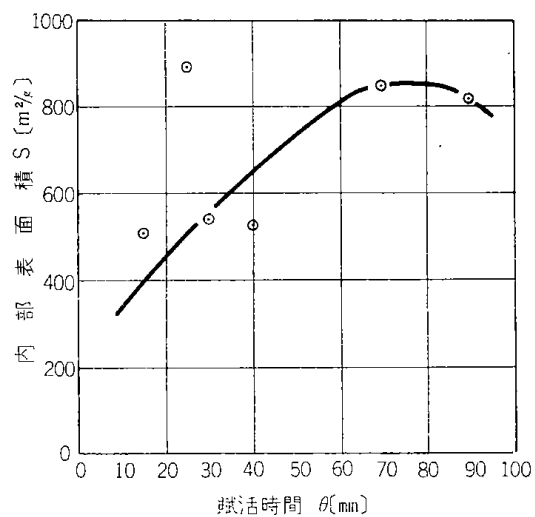
表1 実験結果

実験No.	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7
W [kg]	22.7	24.1	23.4	35.1	33.0	23.2	21.6
θ (min)	30	25	40	70	90	15	50
C ₃ H ₈ [m ³ /hr]	1.62	1.9	1.9	1.9	1.9		
Air [cm/sec]	6.6	7.5	7.5	7.5	7.5	4.0	6.0
H ₂ O [cm/sec]	4.0	4.0	5.0	3.0	4.0	3.0	4.0
E [kg]	2.75	2.65	1.9	3.3	8.2	11.5	3.2
ダ ス ト [kg]	3.90	4.0	5.0	8.0	5.3	1.6	2.4
Y [%]	12.1	10.9	8.1	9.4	24.8	49.5	14.8
E の M B [mg/g]	124	156	178	224	130	73	169
E の S [m ² /g]	538	889	525	854	821	508	583
ダストのMB [mg/g]	42	36	84	111	61	61	66
賦 活 温 度 [°C]	780	800	760	750	770	770	780

W：炭化物のCharge量 θ ：賦活時間 E：活性炭集収量

Y：収率 ダスト：集塵器から取り出されたもの

S：内部表面積 M.B：メチレンブルー吸着能

図1 MBと θ との関係図2 S と θ との関係

プラスチック廃棄物の利用法に関する研究

—ポリ塩化ビニル(PVC)廃棄物より活性炭の製造—

石橋 一二・野田 良男・三井 茂夫

高倉 一郎(日本ゼオン)

各種の廃棄物が、今日急激な環境汚染をもたらし、産業廃水等においては悲惨な公害問題を引き起しその恐しさは実証されている。しかしこれらの防止技術の著しい遅れが多く今日研究上、社会的にも強く要請されている。このような社会的な背景の中で最近では廃棄物の中でプラスチック公害、いわゆるプラスチック廃棄物が今日きわめて深刻な問題になっている。廃棄物の処理法としては焼却、破碎、公解(熱的、接触、水素化)微生物処理等いくつかの方法が考えられるが、現状では、実用的技術としての焼却炉の開発が急がれているが、各種のプラスチックの熱分解特性が異なり燃焼に際して高カロリーであるためや、排ガス組成の変動などが燃焼に伴い複雑に亘ることが実用化を防げている。またこのような実用的な処理とは別に、今後廃棄物を有用な資源と考え付加価値の大きな利用法の開発を行なうことも重要な課題である。

従来4大樹脂である、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリスチレン(PST)、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)などの熱分解についての研究は数多く報告されているが、いづれも、ポリマーの分解、構造の究明が目的であり、熱分解生成物(熱分解樹脂HDR)は、ほとんど研究の対象とされていなく、工技院傘下の東工試においてイオン交換体を製造する方法が知られている程度である。

北開試では、石炭の乾留、燃焼を流動層で行なった経験の上に立って、流動層技術のプラスチック廃棄物処理の応用について一連の実験的検討を加え、その結果、熱分解、燃焼システムの一環として流動層反応装置が優れているとの知見を得たので、媒体流動層により塩化ビニル樹脂(PVC樹脂)の熱分解処理を行ない、球状の炭化物を得た、更にこの炭化物を流動層により賦活反応を行ない、内部面積 1,000 mg/g、メチレンブルー吸着量 260 mg/g、以上の活性炭を得た。

1 塩ビ脱塩酸処理炭化物の製造

媒体流動層はその利点として処理する固体粒子が普通では流動しないものも処理することができる。PV

C樹脂は、液化、固化の熱分解特性があるが樹脂相互の粘着、凝固がなく媒体粒子は変化しないので、良好な流動状態を維持する媒体を選択することによって、層内に処理すべき粒子が均一に混合されれば反応面積等も大きくなる。このような利点をもつ媒体流動層¹⁾内径10 cm ϕ 、のステンレス(SVS 27)、分散板として、1 ϕ の内径、開口比1%の目皿を用い、塩化ビニル樹脂と重量比で20%または40%になるように砂を混合し反応管下部よりスクリーフィダーで供給し、〔表1に試料および媒体砂の性状を示す〕処理された樹脂は層の上部より排出され試料受けで自然冷却後、砂と分離する。装置の処理能力は、350~450℃で処理速度180~560 kg/hr m²重量残留率0.40~0.44見かけ比重0.20~0.24の多孔質黒色の球形である。図1に連続媒体流動反応装置の概要と、表1・2に操作温度と試料の特性を示しておく。

表1 試料・媒体の性状

性 状	試 料	豊 浦 砂 (流動媒体)	ポリ塩化ビニル (PVC)
粒 径 [μ m]		0.19	2 $\times$ 5.5 ϕ
カ サ 密 度 [g/cc]		1.50	0.75
真 比 重 [—]		2.50	1.35
発 熱 量 [Kcal/kg]		—	5.140
塩 素 [wt %]		—	52
揮 発 分 [%]		—	91.2(Dar)
固定炭素分 [%]		—	8.8
Umf [cm/sec]		3 ~ 4	—

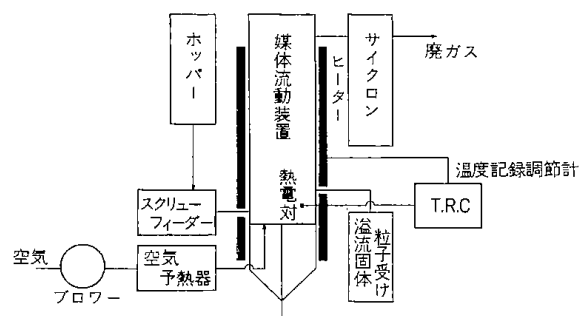


図1 連続媒体流動反応装置

表2 連続流動層の操作温度と試料の特性

操作温度(℃)	塩ビの性状	揮発分残量(wt%)	媒体(砂)との付着状況等
200 程度	殆んど変化せず	90.1	付着せず
250 "	膨張し、多孔質	83.7	著しく付着し、塊状となる
300 "	同上、同上(純黒色)	69.2	殆んど付着せず
350 "	同上、同上 (金属光沢の黒色)	55.5	付着せず、分離容易
365 "	同上、	53.1	同上、
420 "			燃焼を始める 砂は赤褐色に変ずる

表3 原料・炭材の工業分析

tbc	Y ₁ %	ρ_b g/cc	S m ² /g	Cl %	W%	VM%	Ash %	FC %
原料		0.542	—	520	0.20	74.85	9.37	15.84
400℃	40	0.240	18.0	0.76	1.43	48.81	8.98	40.78
600℃	62	0.244	30.0	0.26	3.63	8.70	12.97	74.70

表3

原料	炭化物 Y ₁ 43%	tba℃	Y ₁ %	Pb ₁ %	Pb ₂ %
		800	19	35.4	13.1
2.92	6.8	850	20	33.9	1.02
%	%	900	26.8	25.3	1.22

1・2 賦活用炭材の調整

操作温度400℃炭化物を、さらに固定層により(600℃3℃/min) 残留塩素0.26としたものを粒径0.5~1.0に整粒して賦活用炭材とした。表3に原料、炭材の工業分析値(石炭JIS法)を記した。なお現在は、媒体流動層によって直接600℃炭化物を得ることができる。

2 賦活試験結果

2・1 賦活装置および賦活方法

活性炭製造法における賦活方法は多様に亘るため列記することを省略するが、従来代表的な方法としてはロータリーキルン、ヘルシヨフ炉、移動層その他各種各様のものがあるが、当所では、流動化法による賦活方法によった。賦活装置は、直径40φ、高さ500φ中心部に分散板を有する石英製の装置により、温度は外熱量制御による方法によった。賦活ガスは、通常酸化性ガスで、空気、炭酸ガス、燃焼排ガス、水蒸気等と種々のガスがあるが、実験は全水蒸気により[1.5g/min]行

なった。²⁾ 試料の1回の投入は40gとした。図2に実験装置の概要を示した。

2・2 収率—賦活時間

従来の石炭系における反応性に比べ、PVC炭材は反応速度が大きく、木質系原料²⁾に近い傾向を示し、賦活温度800~900℃であり、賦活温度が高い程反応速度が律速であった。図3に収率—賦活時間の関係を示した。

2・3 賦活生成物の性能

活性炭の評価法として従来よりカラメル脱色率、メチレンブルー吸着量、内部表面積があるが、これらの賦活物を、メチレンブルー吸着量(濃度300mg/ℓ)、内部表面積(BET法、流通法による)全細孔面積等より検討を加えた。試験方法の詳細は、日化24年会要旨集を参照されたい。

2・3・1 メチレンブルー吸着量

代表的な試験法であるメチレンブルー吸着量は、活性炭評価の際に液相用として重要な基礎データとなる例が多い。まず賦活時間との関係を図4に示すように賦活温度、800~900℃において、賦活時間の増加と共にメチレンブルー吸着量は増加し、ある時間で吸着量は最大値を示し、その後吸着量は低下をする。賦活温度800~900℃の実験範囲においてメチレンブルー吸着量は

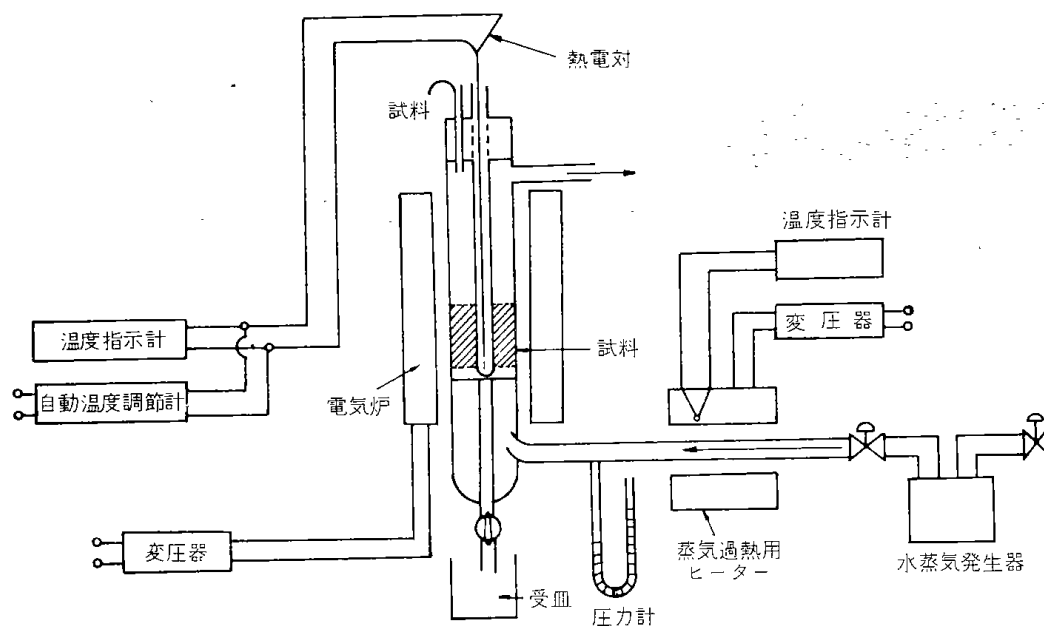
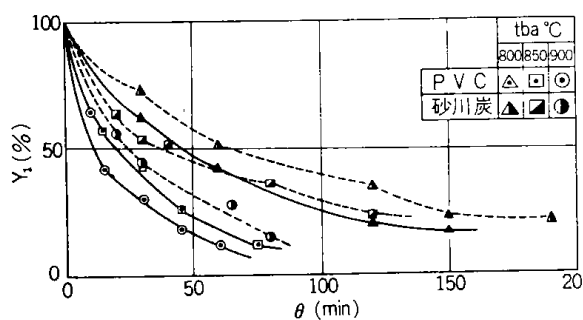
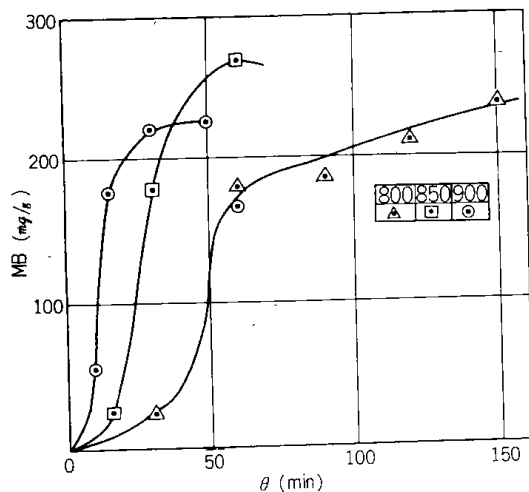


図2 小型回分式流動賦活装置

図3 $Y_1 - \theta$ 図4 MB- θ

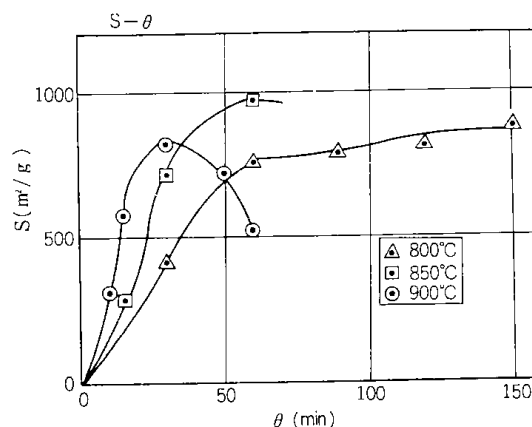
≒270 mg/g の値を示している。

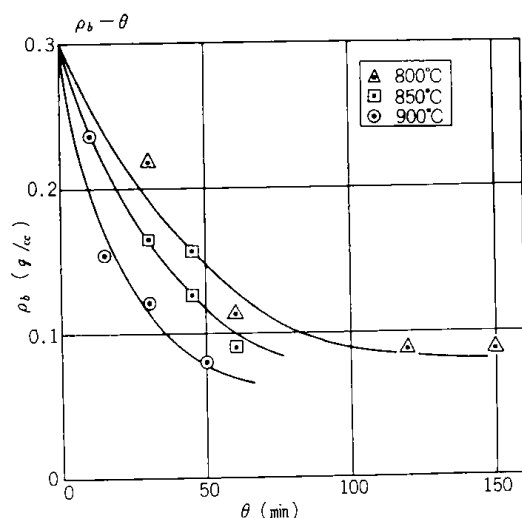
2・3・2 内部表面積

メチレンブルー吸着量が賦活時間と共にその吸着量

も増加をすると同様に内部表面積も近似した傾向を示し、最大値は賦活温度 850℃、 $\theta=60$ min で約 1,000 m^2/g 、市販品に比べ同等以上のものが得られる。図4に、各賦活温度における表面積に対する賦活時間の関係を示した。参考にかき密度(ρ_b)と θ 反応時間の関係をも示す。

賦活生成物とメチレンブルー吸着量の関係を考えた場合、工業化を目的とする場合、収率、およびその品質はコスト計算上重要な基礎データの一応の目安として考えられる、しかし乍らメチレンブルー吸着量が全てを代表する数値ではなく、むしろ処理しようとするもの、例えば、廃水を実際に使用してこそ実用データとなることが一番重視しなければならないが、工業化の factor としては原料供給、スケールアップ等の考慮、など多様な経過をたどるべきである。ここで

図5・1 S- θ

図 5・2 $\rho_b - \theta$

は実験範囲より例えば、今メチレンブルー吸着量を、 200mg/g とした場合の賦活収率を求めると、 $\approx 36\%$ 程度となり他の石炭系と比べほぼ同等の値を示した。

細孔分布

半径 $75 \sim 75,000 \text{ \AA}$ の細孔分布について原料、炭化物、賦活生成物について市販品液相用活性炭の比較を示すと図 6, 6' のようになり、市販品の細孔容積は $75 \sim 75,000 \text{ \AA}$ で 0.46ml/g 、PVC 賦活物は 0.62ml/g と

同等以上の結果を示す。また、飽和蒸気圧より求めた、全細孔容積の測定結果を表 4 に示すが、PVC、石炭系、市販品の比較では同等以上の値を示す。

飽和蒸気圧より求めた全細孔容積

	全細孔容積 cc/g	平均細孔半径 $\text{\AA}$
PVC 原料	0.00510	102
PVC 400°C char	0.11167	124
PVC 600°C char	0.10413	68
PVC 800°C $\theta=150$	0.59298	13.4
PVC 850°C $\theta=60$	0.58492	12
PVC 900°C $\theta=40$	0.60811	16.8
市 販 品 A	0.42777	8.5
砂川炭賦活物	0.59298	8.15

表 4 $75 \text{ \AA} \sim 75,000 \text{ \AA}$ の細孔容積

P V C 原 料	0265 cc/g
P V C 400°C Char	0.1190
P V C 600°C Char	0.3482
P V C 賦 活 物	0.6213
市 販 品 A	0.4550
砂 川 炭 賦 活 物	0.6920

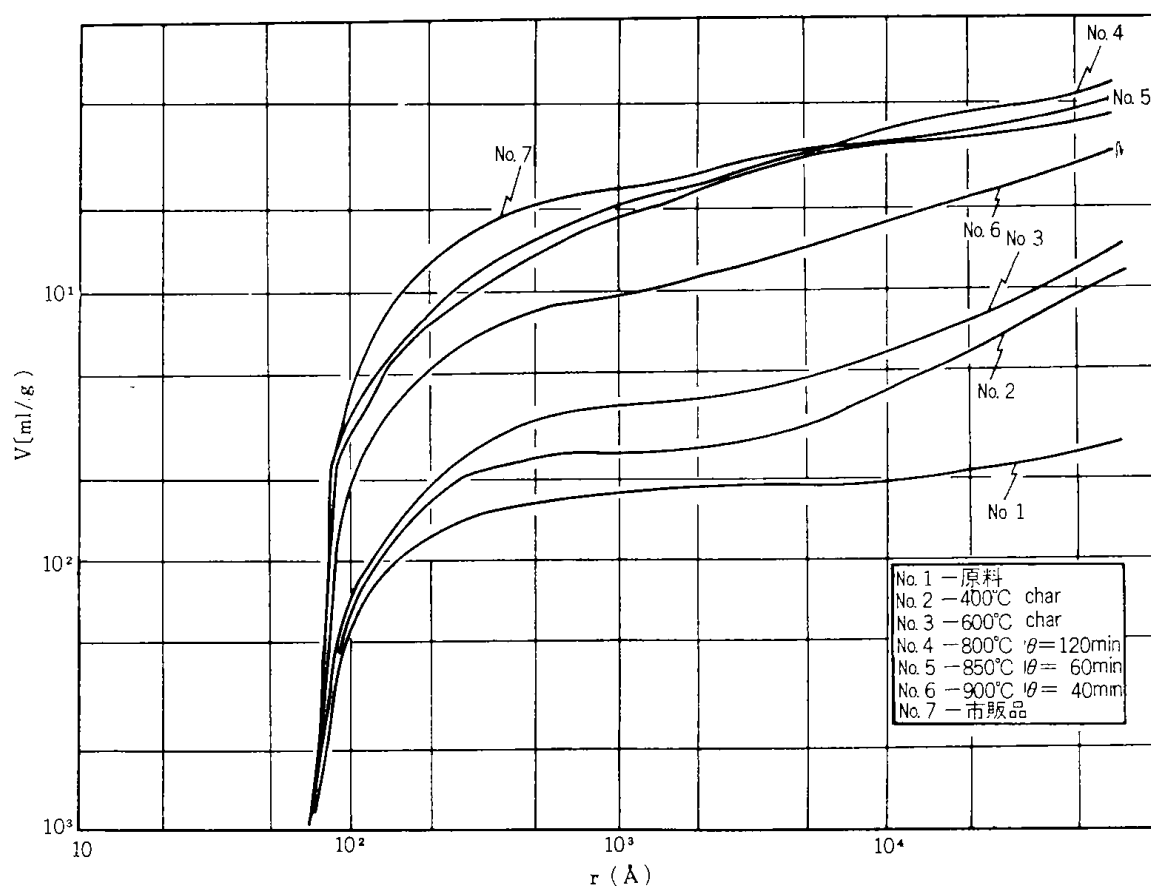


図 6 累積細孔分布

重金属の吸着

賦活性生物の用途については、实际的に必要な処理水を対象にしなければならないが、本稿では活性炭としての一般的な評価を進めて来たが、参考的に液相中における重金属の吸着性について、2・3の知見を得た。即ち、重金属中で話題の多い水銀、カドミウム、の10 ppm 容液により吸着性を検討し、市販活性炭との比較を行なったが、表5に示すようにHg吸着量は3,000 $\mu\text{g/g}$ 程度で市販品と同等、Cd吸着量は市販品に比べ、約5倍以上の吸着量であった。

また、これらの賦活生成物の細孔容積は、75～75,000 Åにおいて市販品では0.46 ml/g 、PVC 賦活物では0.62 ml/g であり良好な結果であった。

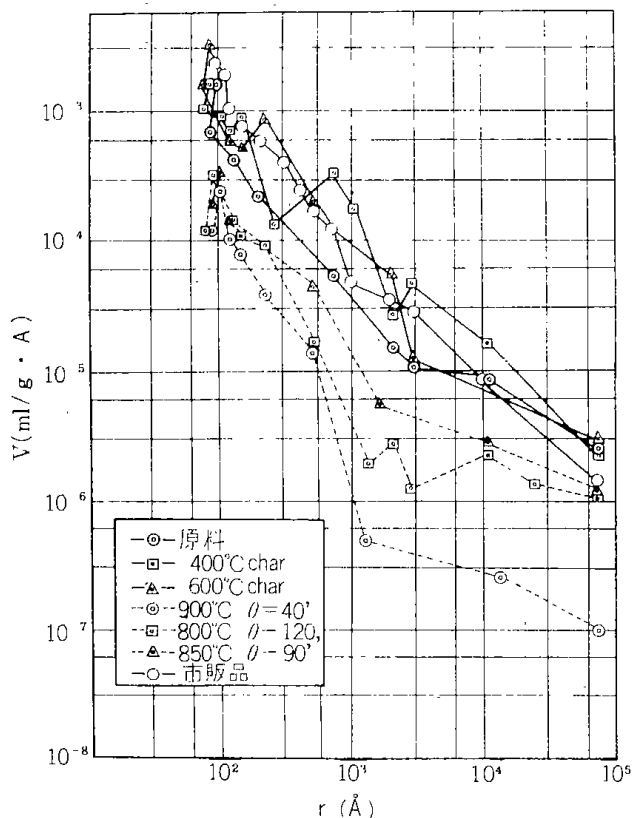


図6 細孔分布

表5 重金属の吸着

		吸着量 ($\mu\text{g/g}$)
Hg	市販品 A	3.310
	砂川炭賦活物	3.235
	PVC 賦活物	3.265
Cd	市販品 A	500
	砂川炭賦活物	3.330
	PVC 賦活物	2.380

表6 安定剤の影響

原料	炭化物 Y_1 %	t_{ba} °C	Y_1 %	Pb_1 %	Pb_2 %
2.92 %	6.8 %	800	19	35.6	13.1
		850	20	33.9	1.02
		900	26.8	25.3	1.22

Pb/原子吸光により測定)

2・3・2 安定剤の影響

PVC樹脂には、安定剤として各種の金属が普通使用されているが、これらの影響は重要であり、使用した塩ビパイプのには分析結果Pb含有量が原料2.92%炭化物収率を43%としますとPb $\approx 6.8\%$ となり、(表6) 賦活反応によって収率30%台にして理論値を求めると、賦活温度850 °C、Pb含有率は33.9 %となるが、賦活温度850 °C、収率20%で1%の含有率となり、またこれらの活性炭をPH 3～13程度の液中に放置(3ヶ月)した結果では、Pbの溶出がまったく見られなかった。また参考値として平田らの飽和蒸気をより求めたPVC、市販品活性炭系の全細孔容積を表6に示すか市販品と同等以上の結果を示している。

以上の結果から、PVC廃棄物の脱塩炭化物は充分活性炭となり得ると考えられた。

3 結 言

塩ビパイプ廃棄物を原料とする流動化法による活性炭の製造において、一般活性炭に比較して、メチレンフルー-吸着量280 mg/g 、表面積1,000 m^2/g 、全細孔容積0.6 ml/g とときわめて良好な性能を有する活性炭を得た。また、その時の収率は、活性炭系本質の流動化法による結果と比べ30%以上と同等の結果であった。

また参考的に行なった重金属の吸着性には、Hg、Cdともに一般活性炭と同等であり、特にカドミウムについては4倍以上の吸着性を有していた。今後、プラスチック廃棄物を初めとする各種の廃棄物が、付加価値の大きい資源としての開発を進めることが、地球上に残存する資源の有効な利用となり、一方公害面での防止となることから研究の一端をここに紹介した。

文献

- 1), 仕工第36年会要旨集, 荒木他,
- 2), 日化26春季大会要旨集, 石橋, 他

廃タイヤを原料とする活性炭の製造

細田 英雄・新川 一彦
石橋 一二・三井 茂夫

1. 緒 言

最近、モーターレーゼーションの普及によって、古い自動車タイヤが新たな廃棄物として台頭し、この処理問題がクローズアップされている。現在、我国のタイヤ年間生産量は約7千万本（重さ約32万トン）と推定されている。しかし、その処理が困難であるところから、充分な有効利用法がなく、単に、漁礁、遊園地等、単純な処理法しか実用化されていません。そこで、当所では流動層による熱分解残渣物より、活性炭の製造をこころみ、良好な結果を得たので報告する。

2. 実 験

2. 1. 炭化装置

炭化装置は図1に示す。径が155mmφ、高さが750mmの連続自然式流動層を用いた。原料はスクリーフイダーで炉内のガス分散板上に供給し、乾留された熱分解残渣物（以後炭化物と呼ぶ）は溢流管より排出される。溢流管高さは分散板上30cmの位置で、流動化ガスは空気を使用し、空塔速度は常温で20cm/secで、攪拌機は60 r.p.m.で行なった。温度の制御は原料の供給量で行ない、分散板は開孔比1.3%、穴径2mmのものを使用した。油分は溢流管と一部煙突より捕集し、水冷式冷却管の径は115mmφ高さ1mである。

2. 2 炭化物・油分の収率

炭化物と油分の収率と温度の関係を図2に示す。炭化物は、温度が高くなるにしたがって漸次減少を始め、炭化温度を700℃に上げてても収率は30%以上保たれている。これはタイヤを製造するときに、カーボンブラックを30%程使用するため、炭化物としてそのまま残るものと考えられる。一方油分は300℃前後から出始めており、ここでは、炭化物の温度450℃を選んだ。この時の収率は36%が得られ、滞留時間は2～4min程度。得られた炭材は粒径0.5～1.0mmに整粒したのを賦活用の炭材とした。

2. 3 賦活装置

賦活装置は図3に示す。賦活炉は石英製で、径40mmφ高さ530mmの同分式流動層で、中心部に石英製分

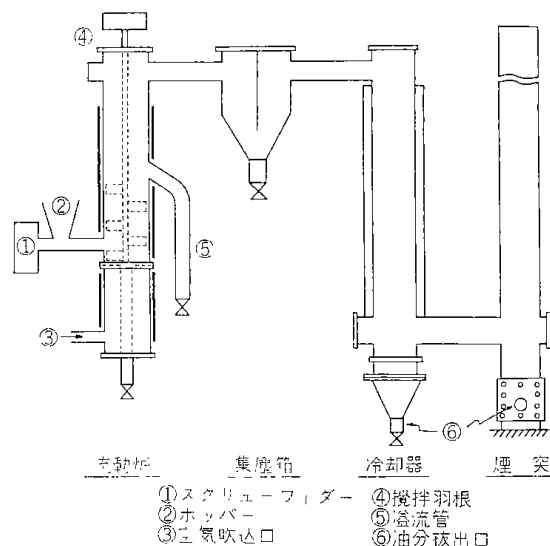


図1 炭化装置

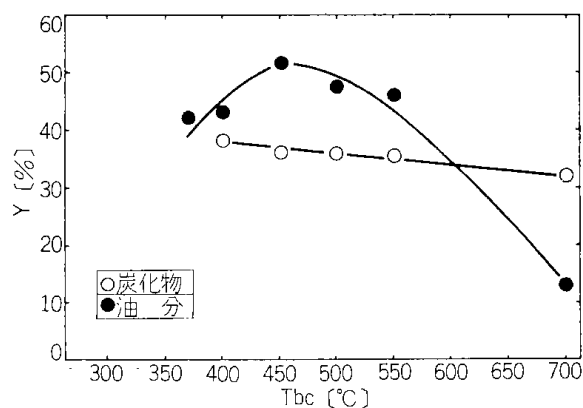


図2 Y—T_{bc}

散板を有し、温度は外熱量で制御する。賦活ガスは、全水蒸気で1.5 g/min、常温に直すと4 cm/secで試料は30gとした。天然ゴムNRの賦活温度は800, 850, 900℃で合成ゴムSBRは850℃のみについて行ない、また炭化物の塩酸洗浄についても実験をした。洗浄は濃度5～7%のHClに一昼夜浸漬し、水洗い乾燥後試料とした。

3. 結 果

3. 1 原料、炭材の工業分析、性状および粒径分布

表1に原料、炭材の工業分析値および性状を示す。

原料はNR, SBRの廃タイヤを破砕したものについて

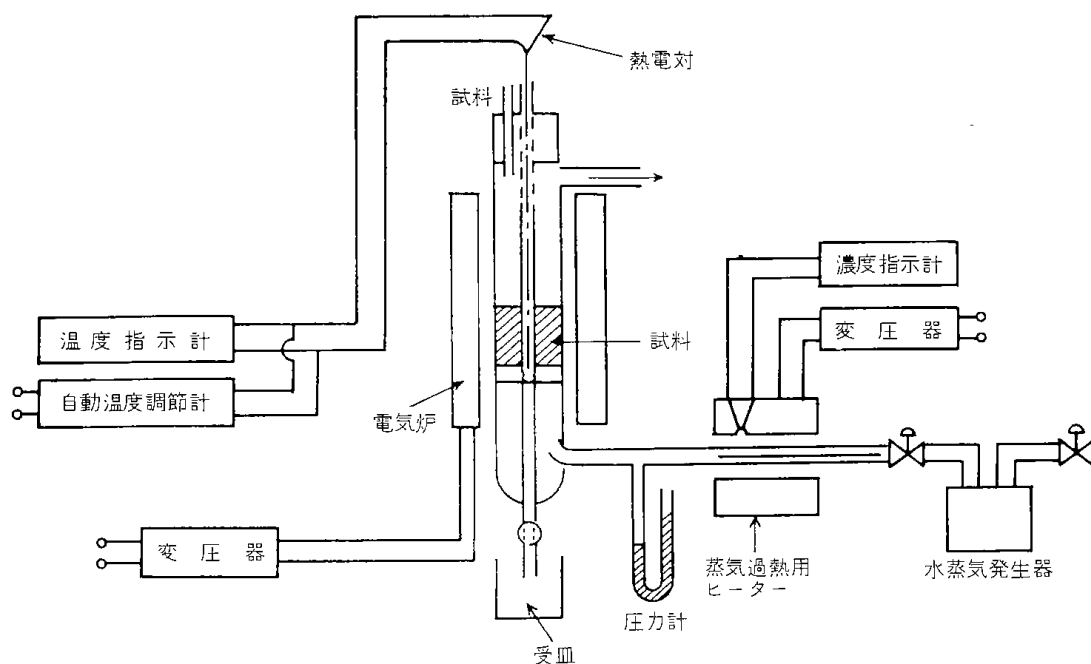


図3 小型回分式流動賦活装置

表1 工業分析および性状

	W%	VM%	Ash %	FC %	ρ_b g/cc	S m ² /g	MB mg/g
NR 原料	0.70	69.82	7.58	21.90	0.25	—	—
NR 450	1.38	15.91	20.15	62.56	0.23	25.7	17
NR450HCl	0.94	8.29	5.68	85.09	0.23	120.0	21
SBR 原料	2.05	72.03	4.32	25.60	0.29	—	—
SBR 450	1.07	8.05	18.17	72.71	0.25	29.4	—
SBR550HCl	1.48	19.04	9.55	69.93	0.25	19.0	—

て行なった。各炭材における工業分析は石炭のJIS によったもので、 ρ_b 、S、MBの試験法は、今まで通りである。炭化をすることにより、脱揮発され、FCが多くなっている。 ρ_b はそれほど変化はなく、SはHCl処理を行なった試料では多くなっている。

表2は原料と炭化物の粒径分布を示す。NRは、粒径2 μ m篩下、平均粒径0.9 μ m、SBRは粒径4 μ m篩下、平均粒径2.5 μ mを用いた。

3.2 $Y_1-\theta$ (図4)

Y_1 は炭材からの収率で、各炭材とも、炉内滞留時間 θ とともに Y_1 は低下し、賦活温度 T_{ba} が高い程、 Y_1 は低い。特に900℃においては、急激に減少している。SBRはNRに比べ Y_1 はよくなっている。これは表1

にみられる様に、FCの影響と思われる。

3.3 MB- θ (図5)

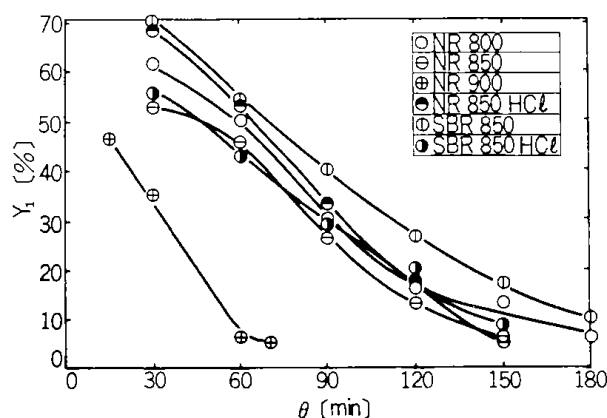
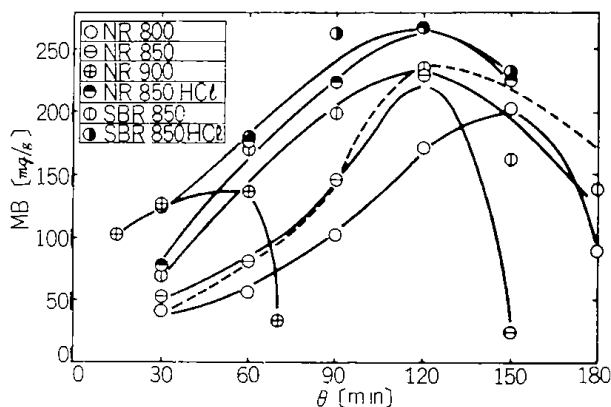
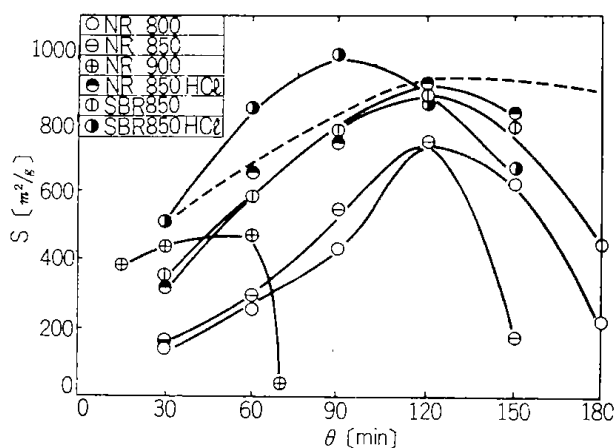
850℃においてはいずれも $\theta=120$ minで最大値を示し、NR、SBR無処理で230mg/g、HCl処理では265mg/gと上昇している。これは脱灰効果によるものと思われる。800℃では150minと反応速度が遅く、900℃では早い時間に反応が進み、いずれもMB値は小さい。点線は、工藤¹⁾が行なった石炭からの賦活物である。

3.4 S- θ (図6)

Sにおいても、MBと同じ様な傾向を示している。 $\theta=120$ minでは、NR、HCl処理と、SBRの場合は、850mg/gとほとんど同じ値で、SBR、HCl処理は90minで最大値を示している。点線は石炭からの賦活物である。

表2 粒径分布 (重量%)

フルイ目mm	+2.00	2.00 1.68	1.68 1.10	1.19 1.00	1.00 0.71	0.71 0.50	0.50 0.35	0.35 0.149	-0.149
NR 原料	3.8	7.0	23.4	12.0	18.4	12.6	10.8	12.0	
NR 450	0.5	0.5	5.1	5.1	18.9	24.9	25.1	16.1	3.0
フルイ目mm	+4.00	4.00 2.83	2.83 2.38	2.38 1.19	1.19 0.70	0.71 0.50	0.50 0.35	+0.35	
SBR 原料	1.8	29.6	20.7	33.9	5.5	2.3	2.5	3.7	
SBR 450		3.7	3.7	28.9	29.3	13.2	11.2	10.4	

図4 $Y_1 - \theta$ 図5 $MB - \theta$ 図6 $S - \theta$

3・5 細孔分布 (図7, 図8)

ポロシメーター (水銀圧入法) による, 半径75~75,000Åで, 炭化物は450℃で, その賦活物はいずれも $T_{ba}=850^\circ\text{C}$, $\theta=120\text{ min}$ についての細孔分布である。NR, HCl 450℃炭化物の細孔容積は0.8~0.9程度 (図7) であるのに比べ, 各賦活物 (図8) は, 約2倍に近い細孔容積になっている。またSBRは炭化物に比べ賦活物は10,000Å以下の細孔が発達している。更にNRはSBRより, 賦活物は非常によく細孔が拡大されている。このことは Fronwalt²⁾らの実験によれば, 液相用活性炭は, 吸着質の孔内の拡散速度が大きく, 高分子量物質をも吸着できる10数Å以上の比較的大きい細孔が多いことが, 指適されていることから, NR, SBR 両賦活物が液相用として充分使用できるものと考えられる。

4 結 言

NR, SBRとも $T_{ba}=850^\circ\text{C}$, $\theta=90\sim120\text{ min}$ が適当と考えられ, 充分実用に供し得る活性炭が得られた。特にSBRは各種の成分からなっており, 再生利用がむづかしく, 処理もやっかいであることから, 有効な利用法と考えられる。これからの問題としては, ρ_b が小さいこと, またYが低いことも考慮にいれなければならないと思う。

文 献

- 1) 工藤ら, 日化24年会 (1971)
- 2) Fronwalt ら, Chem. Eng. 73 No 8, 14 (1966)

記 事

細田, 新川, 石橋, 三井

「廃タイヤを原料とする活性炭の製造」

日化会中国・四国・九州支部大会 ('72)

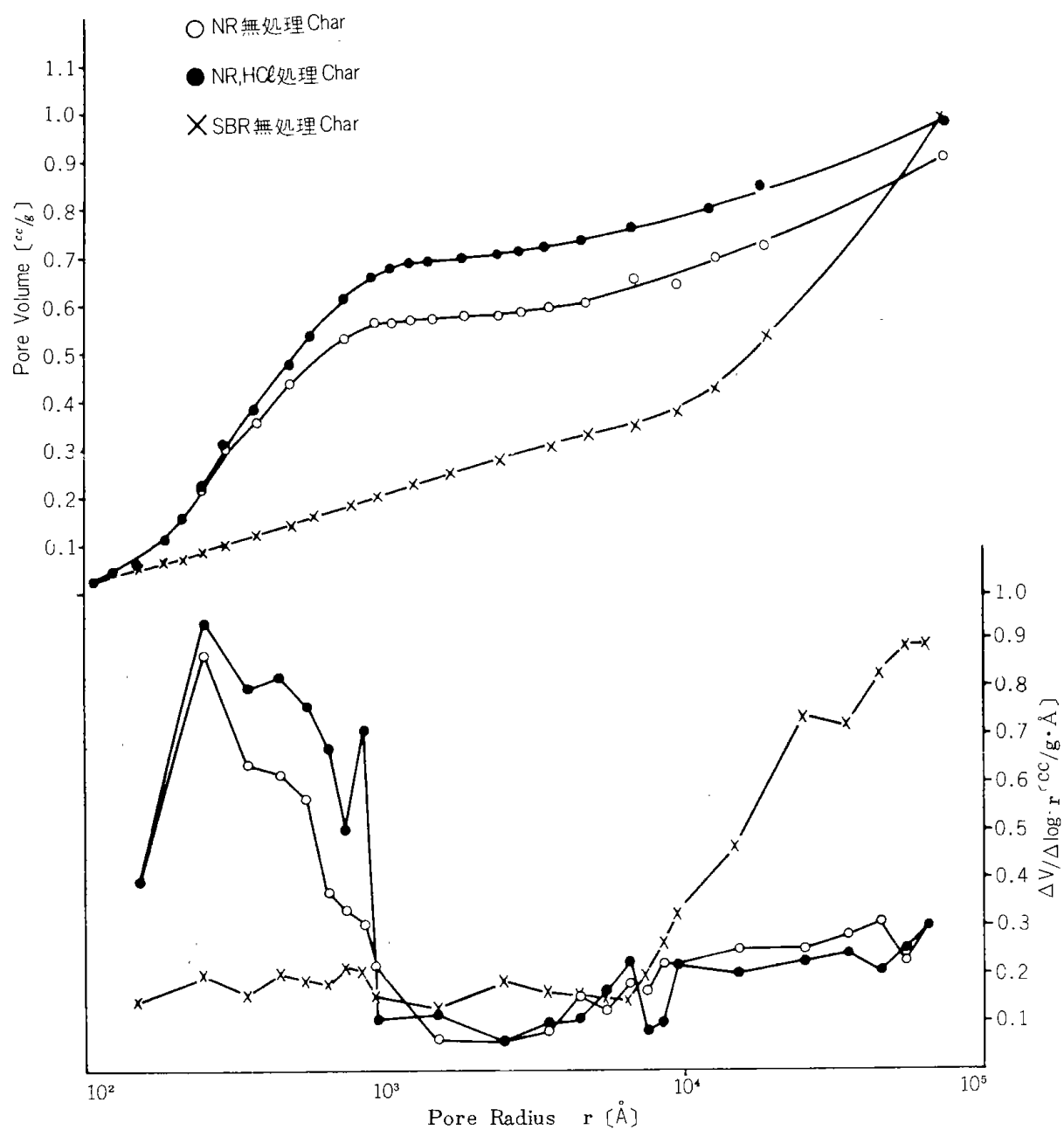


図7 細孔分布

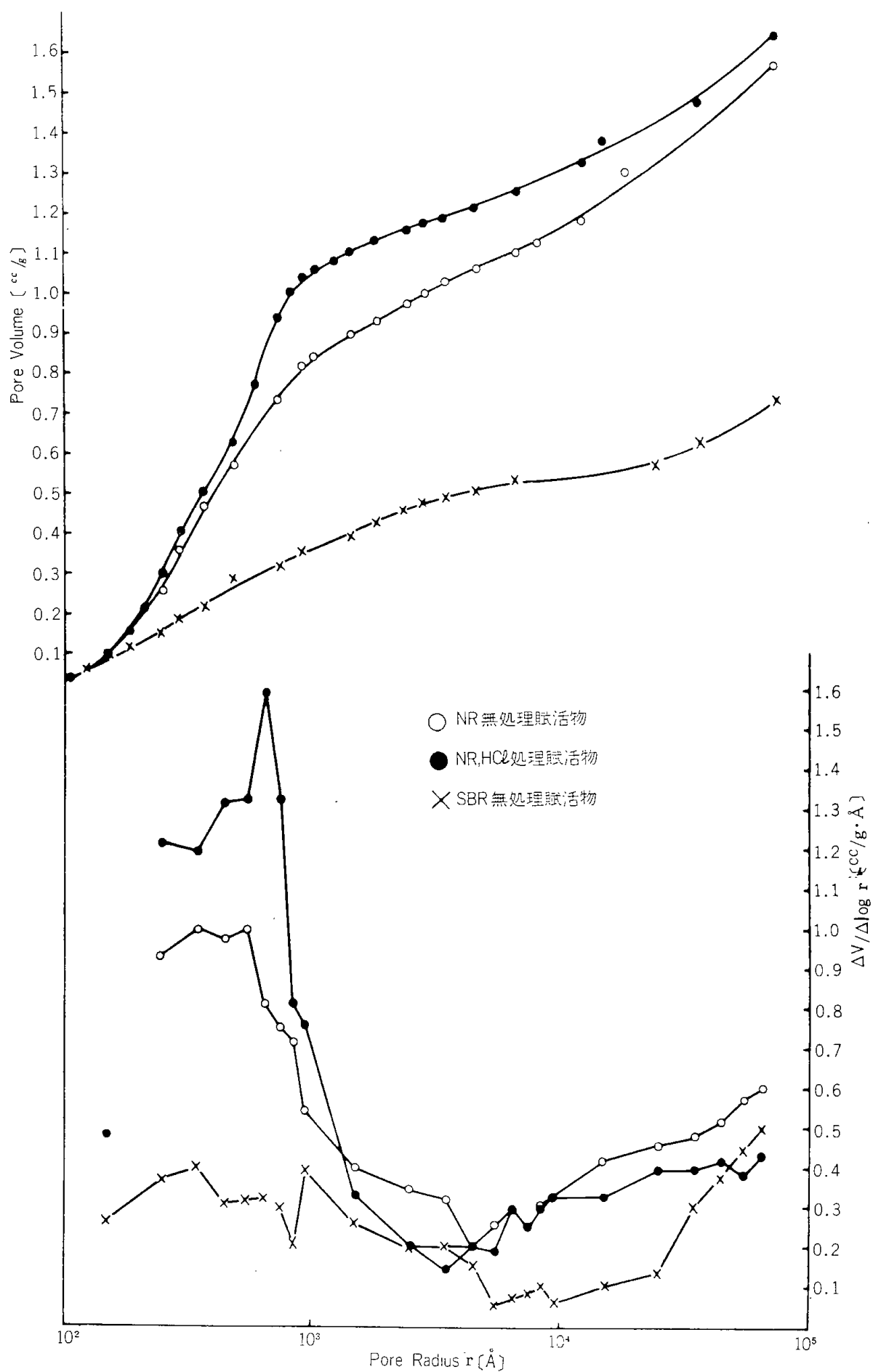


圖8 細孔分布

予熱脈動空気による石炭の酸化

工 藤 一 至・細田英雄・三井茂夫

1 緒 論

粘結性のある石炭を利用するとき、前処理方法の一つとして石炭を空気酸化する方法は、従来広く行なわれてきたが、筆者らはかかる方法を発展させる意図を以て、遠藤研究室の報告(「振動している流れの中における物体の物質移動および熱移動に関するモデル実験」)¹⁾などを参考にして、「予熱空気に振動を与えた予熱脈動空気による石炭の酸化」について基礎試験を行なった。以下には、伝熱上の問題と生成した酸化炭の性状について検討した結果をのべる。

2 試料および装置

試料石炭は、表1にその性状を示した3～5メッシュの奔別炭である。

表一 試料石炭の性状

1. 石炭名

奔別炭 (3～5メッシュ)

2. 工業分析値(wt.% 恒湿)

水分	灰分	揮発分	固定炭素
3.48	9.62	43.12	43.73

3. 元素分析値(wt.% d.a.f)

炭素	水素	酸素(diff)	窒素	全硫黄	可燃性硫黄
77.93	5.24	15.19	1.28	0.36	0.29

4. 諸 性 質

イ) 燃料比	1.10
ロ) 着火温度	223℃
ハ) 発熱量	7,150Kcal/kg
ニ) 真比重	1.36 g/cc
ホ) 嵩比重	0.68 g/cc
ヘ) 粘 結 性	軟化点 385℃
	固化点 480℃
	収 縮 30%
	膨 脹 0%

図1に本研究に使用した装置のフロー・シートを示す。試料石炭は、石炭酸化槽の均熱部に220g装填

する。空気予熱槽、石炭酸化槽ともに2インチガス管(内径53mm)を工作したものであり、石炭酸化槽内の石炭の層高は約15cmである。

脈動は、コンプレッサーのシリンダー部分を利用して発生させ、石炭酸化槽の底側部から与えた。

予熱空気の温度は、石炭酸化槽の入口で約200℃であり、脈動の波形は、熱線風速計によって観測した。観測した脈動空気の波形には、空気の脈動のほかに、装置の機械的な振動が含まれていること、また脈動の振幅と周波数のいずれがより大きな影響を示すかなど不明な点のあることを明記しておく。

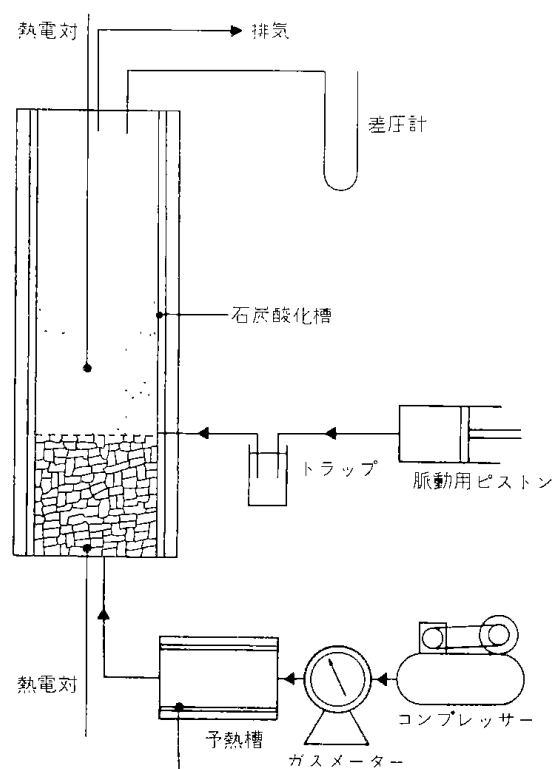


図1 石炭酸化装置

3 実験方法および結果

実験は石炭酸化槽の設定温度と供給空気量から表2のように4通り、(I) 300℃, 300cc/min, (II) 320℃, 300cc/min, (III) 340℃, 300cc/minおよび(IV) 300℃, 600cc/minの実験を行ない、これらの各組について脈動の影響を3通りの周波数(A) 0c/s (平滑流), (B) 10

c/s (脈動流) および(C) 25 c/s (脈動流) について検討した。脈動の波形は、写真 1, 2, 3 & 4 のようであった。

石炭酸化槽の昇温は、 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とし、所定の酸化温度に到達した時間的な位置を見掛の酸化時間が0の位置、すなわち保持時間が0の位置とした。

昇温過程における石炭酸化槽におよぼす脈動の影響は、図 2 からそのようすがうかがえるように槽壁温度と石炭層の中心温度との温度差 ΔT に認めることができた。

表一 2 実験の組み合わせ

酸化温度と供給空気量による	I	300 $^{\circ}\text{C}$	300cc/min
	II	320 $^{\circ}\text{C}$	300cc/min
	III	340 $^{\circ}\text{C}$	300cc/min
	IV	300 $^{\circ}\text{C}$	600cc/min
脈動空気の周波数による	A	0 c/s	(平滑流)
	B	10 c/s	(脈動流)
	C	25 c/s	(脈動流)

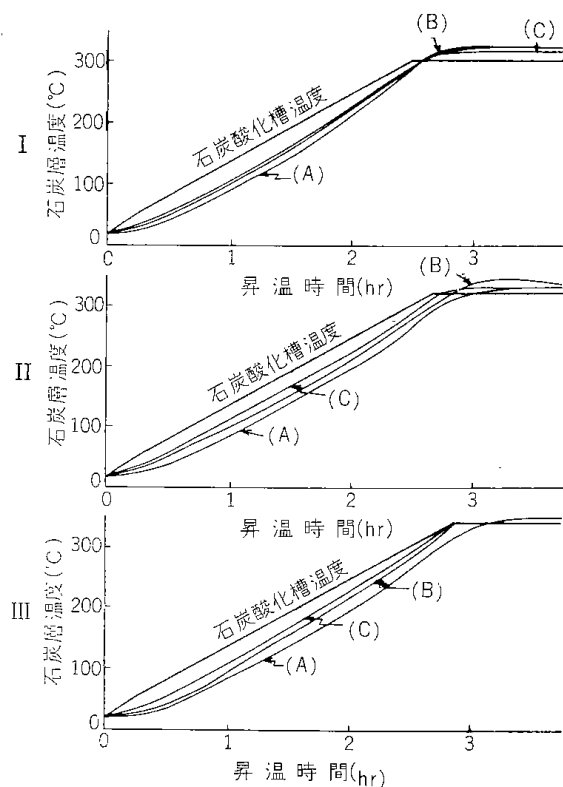


図 2 昇温過程における脈動の影響



写真 1

出口側の脈動 540 r.p.m (約 10%)

縦 座 標 1 volt/cm

横 座 標 500 milli sec/cm



写真 2

入口側の脈動 540 r.p.m (約 10%)

縦 座 標 1 volt/cm

横 座 標 500 milli sec/cm

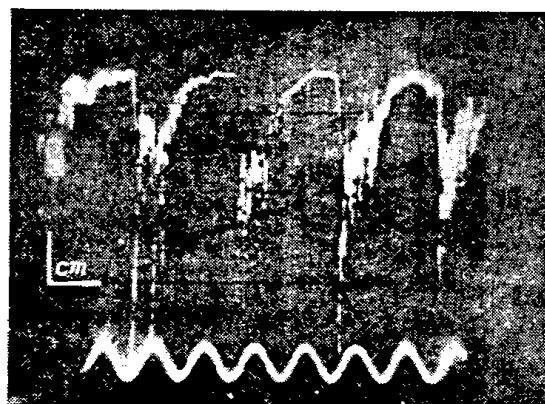


写真 3

出口側の脈動 1,430 r.p.m (約 25%)

縦 座 標 1 volt/cm

横 座 標 1,000 milli sec/cm

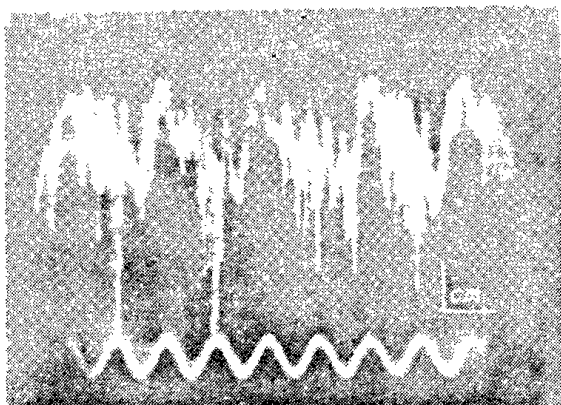


写真4

入口側の脈動 1,430 r.p.m (約 25%)
 縦 座 標 1volt/cm
 横 座 標 1,000 milli sec/cm

すなわち、実験(A)では $\Delta T_A = 45 \sim 55^\circ\text{C}$ 、実験(B)では $\Delta T_B = 30 \sim 35^\circ\text{C}$ 、実験(C)では $\Delta T_C = 25 \sim 30^\circ\text{C}$ と予熱空気の脈動が激しいほど温度差が小さくなるという結果を得た。これは石炭層の半径方向の温度勾配が小さくなる結果であり、実験(A)の平滑流による場合よりも実験(B)、(C)の脈動による場合のほうが伝熱抵抗が小さくなり、より効果的な伝熱状態が得られることがわかる。

所定の酸化温度に到達した後は、実験(I)、(II)、(III)ともに石炭層の中心温度は、設定温度、すなわち石炭酸化槽の壁温よりも $10 \sim 15^\circ\text{C}$ 高くなった。これは

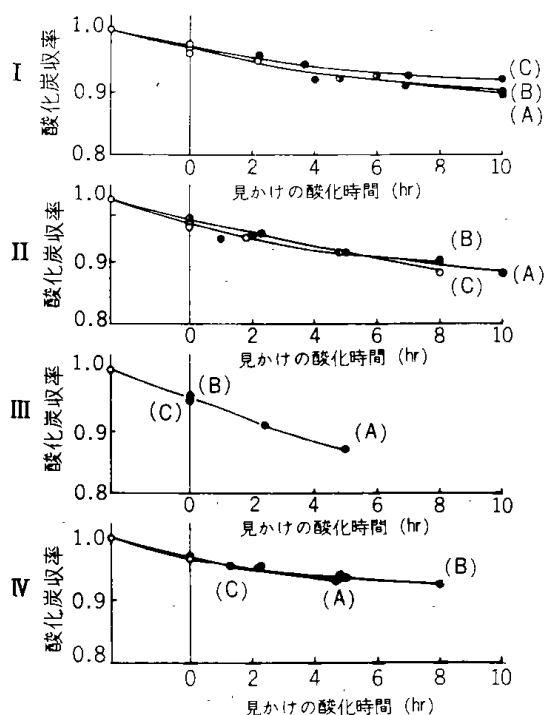


図3 酸化炭の収率（石炭の酸化減量）

酸化による発熱のためと思われ、昇温状態と温度保持の状態とでは、半径方向の熱の流れ方向が逆転している。

酸化炭の収率は、酸化温度に著しく依存し、実験(A)、(B)、(C)による差異は明らかでない。例えば、図3で酸化炭の収率が90%まで低下する、すなわち重量減少が10%になるには、実験(I)で10hr、実験(II)で7hr、実験(III)の(A)で3hrを要した。実験(III)の(B)、(C)は、燃焼に至ることが多く、設定した酸化温度に保つことができなかった。但し、燃焼状態の発生は、実験(B)、(C)に限ったことではなく、別途考察する必要がある。

酸化炭の工業分析の結果、揮発分は図4のように推移した。(I)、(II)、(III)の各組について(B) $\geq$ (A) > (C)のように揮発分は減少し、(A)、(B)、(C)の各組については、(III) > (II) > (I)のように減少したので、結果的には脈動が激しいほど影響が大きいとは言い難い。

酸化炭の嵩密度は、試料石炭の 0.68 g/cm^3 に対し、図5に示すようにいずれの酸化炭の嵩密度も増加の傾向にある。これは石炭が酸化を受けたために脆弱になり粉化するためと思われるが、実測した範囲では、実験(IV)を除き 0.75 g/cm^3 を越えるものはなかった。

Audibert-Arnu-Dilatometer を使い酸化炭の粘結性の実測を試みた。試料石炭では、30%の収縮を認

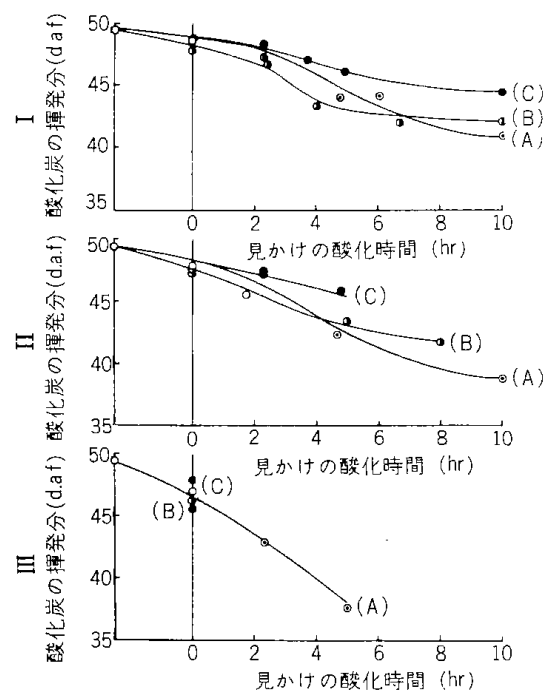


図4 酸化炭の揮発分（daf）

めたが、実験(I)の(A)の場合、見掛けの酸化時間が0 hrの酸化炭では、既に膨脹性、収縮性は全く見られなかった。

同様に、試料石炭と実験(I)の酸化炭で見掛けの酸化時間が0および2 hrの酸化炭について、ピリジンによる抽出量を比較してみた。図6はその結果である。試料石炭の抽出量が約9%であるのに対して、(A)、(B)、(C)とも酸化時間が0 hrの酸化炭で約5%、酸

化時間が2 hrの酸化炭で約2%とほぼ直線的に急激に減少している。石炭が構造的に変化していることが明らかである。

以上、酸化炭の性状として嵩密度、粘結性、ピリジン抽出の結果について述べたが、(A)、(B)、(C)の間には殆んど差異は認め難く、酸化温度に依存していると思われる。

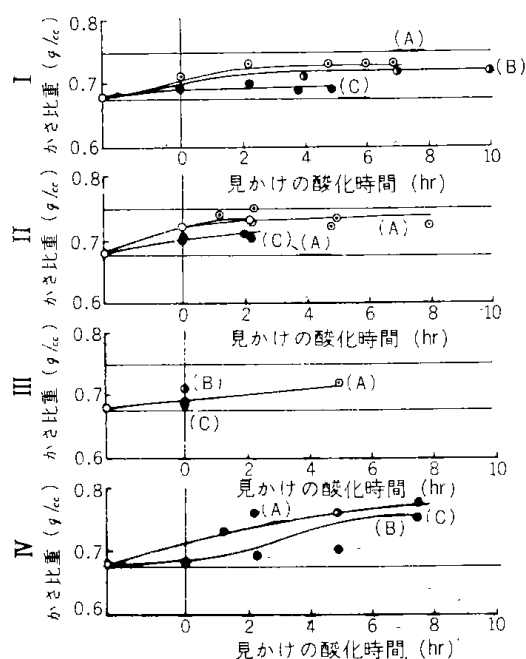


図5 石炭および酸化炭のかさ比重

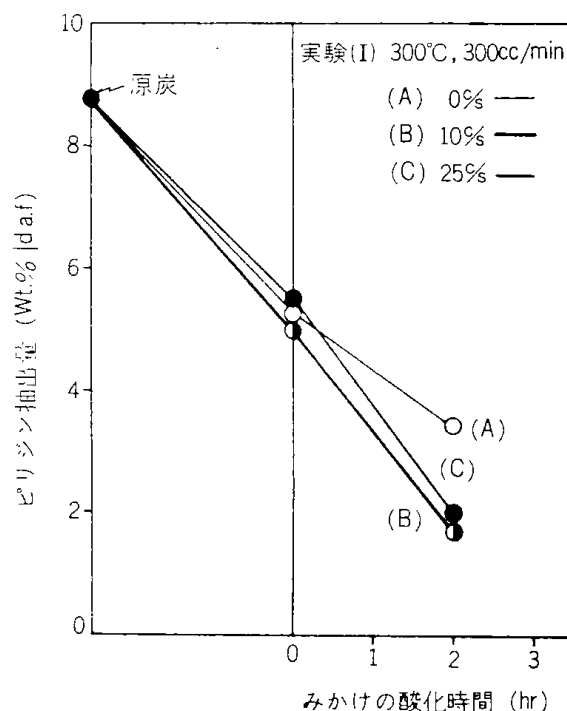


図6 石炭および酸化炭のピリジン抽出量

4 結 言

石炭の高温空気酸化を予熱脈動気流中で行なった本実験を以下のように要約する。

- (1) 脈動の影響は、石炭の昇温過程に最も顕著に現われ、石炭層の半径方向の温度分布は小さくなり、脈動が激しいほどその効果が大きい。
- (2) 酸化炭の収率には、酸化温度の影響が強く現われている。
- (3) 酸化炭の揮発分は、酸化温度が高いほど減少が著しいが、周波数の高い脈動が大きい影響を与えるとは必ずしも云えない。
- (4) 嵩密度、粘結性、ピリジン抽出量の測定結果には、脈動の影響を認め難い。

従って、予熱空気脈動は石炭の質的な変化を促すものではなく、石炭層の昇温過程などに物理的な効果を示すものと考えられる。

5 今後に残る問題

化学的な立場から本研究を更に遂行するための問題点を簡単に列挙する。

- (1) 計画的に実験を数多く行なうことが必要である。この種の実験では、データの多いことが望ましく、特に揮発分の時間的な推移を追求する意味から、反応時間が0～3時間の実験を補促する必要がある。
- (2) 石炭酸化時の昇温過程でうかがわれた脈動の効果を数値に明確にしておくことが望ましい。
- (3) 脈動の振幅と周波数などの酸化に与える効果とその測定方法を検討し、かつ実験すること。
- (4) 実験時の酸素量の収支を確実にしておく必要がある。また、ガス分析、元素分析、石炭および酸化炭を微視的に見たときの酸素の挙動等を観察し考察することは、興味深い。
- (5) 酸化処理を行なった石炭の酸化程度を測定すること—試料の採集、工業分析、元素分析、活性酸素基の

定量、着火点、発熱量、嵩密度、粘結性などが考慮の対象となろう。

- (6) 熱精算を試みること——純粹に石炭の酸化処理のために消費された熱量を算出すること。
- (7) 化学工学的な立場からの検討——伝熱工学上、脈動のもつ意味の実験的な論証を行なうこと。
- (8) 試料石炭の種類、供給する予熱空気の流量等に関する検討を行なうこと。
- (9) 固体無煙燃料としての乾留生成物のもつべき性状（品質）から見た石炭の酸化条件を検討すること。
- (10) 移動層による乾留炉、キルン式の乾留炉、攪拌槽式の乾留炉の比較検討を試みること。

本報告を十分に検討した後、以上に指摘した諸点について研究を進めたい。

文 献

遠藤ら，化工協会30年会（1965）

記 事

工藤，細田，三井

「予熱脈動空気による石炭の酸化」

日化会道大会予稿集（1967）

〔参 考〕

実験に脈動を用いた理由は何か

伝熱効果を高めるのがその目的である。平滑流であるよりも脈動を用いることによって伝熱境膜はうすくなり、伝熱抵抗を小さくすることが可能であると考えた。

同様の実験を試みている他の報告は

発表されている。例えば，化工協会30年会（1965），同じく31年会（1966）における遠藤研究室（北大工），吉田研究室（大阪市大）の発表がそれである。但し，吉田研究室の場合は，固体粒子そのものを振動させている点で本研究とは異なる。また，類似の研究は石炭技研による。

“一般炭の予熱によるコークス化試験”

石炭技研 Vol. 3, No. 3, 1～8（1963）

があり，流動層による石炭の予熱を報告している。

予熱温度は，通常の予熱酸化に比較し相当に高温だが，連続的な予熱方法を考えたからであり，また短時間に通常の予熱方法と同程度の効果を期待するためには高温度を必要とすると考えた。

脈動の検出には何を使ったか

検出端には熱線風速計を用い，オシロスコープ（メモリー・スコープ）で波形をとらえた。

脈動の波形とその効果について

オシロスコープでとらえた波形は，非常に乱れており簡単な波形ではない（写真—1，2，3&4）。純粹な脈動空気の波形に装置自体の機械的振動による波形が加わっていると思われる。従って，今回の実験結果が單純に空気の振動のみに起因したとは断定できない。

文献によれば，脈動が物質移動，熱移動に効果を与えられているが，今回行なった実験範囲では，脈動の振幅あるいは周波数のいずれが結果に影響を与えたかについては言及できない。

脈動の併用は熱経済につながるか

関係すると思う。熱の収支を消費電力量の面からとらえてみたが発表の段階ではない。積算電力計による測定には無理があった。石炭酸化槽の加熱はon-off-controlによったので，これを矩形波にしてとらえ，チャートの面積から電力量を求める方法をとった。作業は煩雑であるが，この方法によれば有意な結果が期待されよう。

煤煙発生性をピリジン抽出量で観察しているが

他の簡便法として，当所の石橋らが日化会19年会（1966）にレッシングタール量を測定する方法を発表している。

攪拌流動層による石炭の空気酸化

工 藤 一 至 ・ 細 田 英 雄 ・ 三 井 茂 夫

1 緒 言

石炭の工業的な利用方法を考えるとき、前処理方法としての石炭の空気酸化は、石炭を原料とする活性炭の製造に、あるいは無煙燃料の製造に、石炭の粘結性を調整するなど重視されている。このような石炭の酸化前処理に関する一連の試験の中で、「固定層型の酸化装置による粒状石炭の空気酸化」については、既にその一部を発表した¹⁾ここでは、「攪拌流動層による非粘結微粉炭の連続式空気酸化」について報告する。

2 実験装置および方法

実験装置は、溢流型攪拌流動炉を基本とする。図1はその概略である。

試料石炭は、天北炭(褐炭)で、その性状は表1のようであった。揮発分含有量は約34%、対数正規確率紙の50%ラインから求めた平均の粒子径 $\bar{D}_p$ は約0.3mm、最小流動化速度 U_{mf} は約6 cm/secであった。粒径分布は図2に示した。

表1 天北炭(褐色)の性状

水分	灰分	揮発分	固定炭素
9.6%	21.3%	33.9%	35.2%
$\bar{D}_p$	U_{mf}	ρ_b	C(d.a.f)
0.3mm	6.3cm/sec	0.73 g/cm ³	57.4%

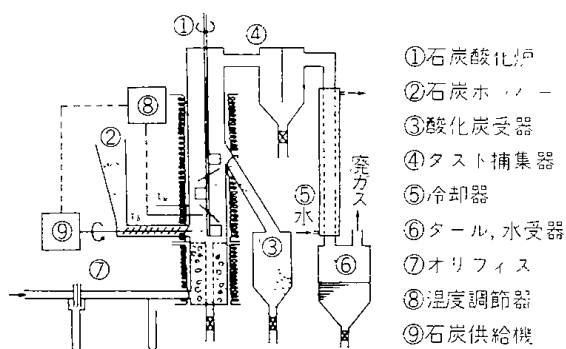


図1 実験装置

このような性状の石炭をスクリュウフィーダによって塔径155mmφの酸化炉に供給し、最小流動化速度の2~3倍の空気流速で流動化し、連続的な石炭の酸化を行なう。そして、このとき毎分16回転の攪拌を流動層内の石炭に与え、生成する酸化炭は1インチの溢流管から捕集した。溢流管は、孔径1mm、開孔率1.3%の目皿上30cmの位置にある。

層内温度 t_b は、外熱用ヒーターの電圧を一定に保ったまま温度調節器とスクリュウフィーダを併用して制御した。

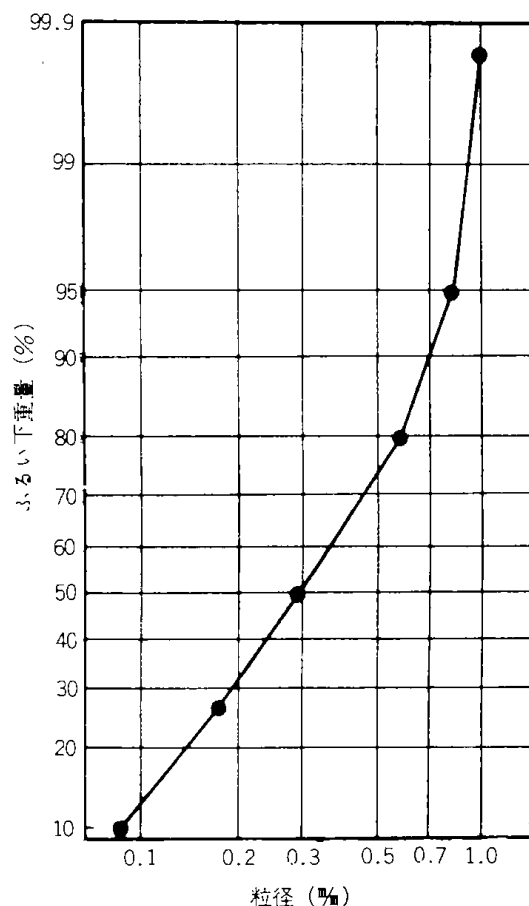


図2 試料炭の粒径分布

3 結果と考察

本報告では、熱収支の関係を次式によって表わした。すなわち、

$$F_o \{ C_{pc} (t_b - t_o) + \omega \theta_w \} + G_o C_{pa} (t_b - t_a) = G_o x_w H_r + Q_i$$

左辺の第1項は、系内の石炭に供給された熱量を意味し、同じく左辺の第2項は、系内の空氣に与えられた熱量を意味している。

この熱収支式の左辺を一括して縦軸にとり、横軸には実際に反応して消費した酸素量 $G_o x_w$ をとりかつ石炭の比熱 C_{pc} を0.3 cal/g℃と仮定して実験結果を整理すると図3を得る。

各曲線の勾配に相当する H_r は、反応酸素単位量当りの反応熱に相当するもので、実験の範囲では、三井²⁾の報告に近似した数値、2,500~2,800 cal/gr·O₂を得た。

図3は、層内温度 t_b と反応酸素量 $G_o x_w$ が同じであっても、外熱量が大きくなるとそれに対応して層内に供給される熱量も大きくなることを示している。

反応で消費した酸素量について考える。ガス流速 U_o をパラメータにして層内温度 t_b と反応酸素量 x_v との関係をプロットすると図4が得られる。各実験の結果とも同様の曲線を描くと思われる。

図3をもとにして、層内温度 t_b をパラメータにガス流速 U_o と反応酸素量 x_v との関係を求めると図5を得る。

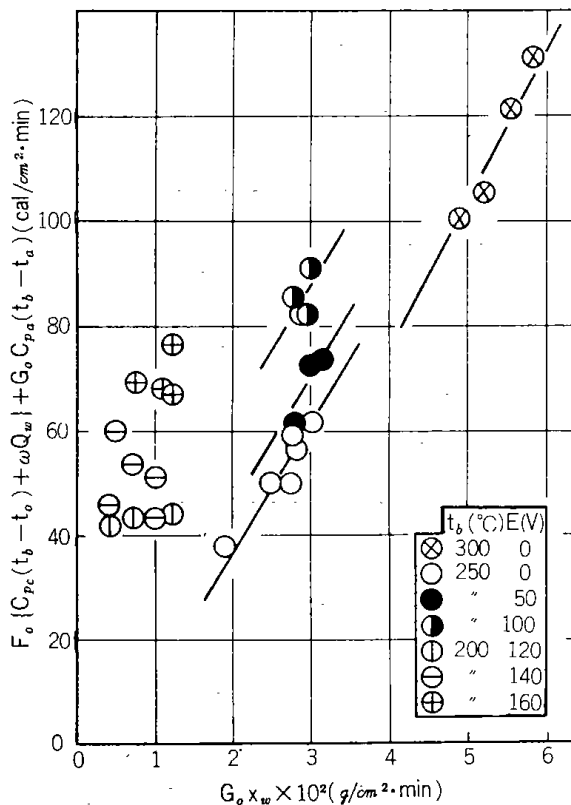


図3 熱収支式の図式解

図から次のことが云える。すなわち、 x_v は U_o に関係なく t_b が高いほど大きいこと、また x_v は U_o を大きくすると減少の傾向を示し、その傾向は t_b が高いほど顕著なことである。いずれにしても x_v は t_b に依存していることがわかる。

平均滞留時間 θ_t と反応酸素量 $G_o x_w$ の関係は図6のように求められた。

層内温度 t_b が250°Cの実験では、 $\theta_t = 40 \sim 50$ minのところで反応酸素量 $G_o x_w$ は減少の傾向に変わり始め、以後

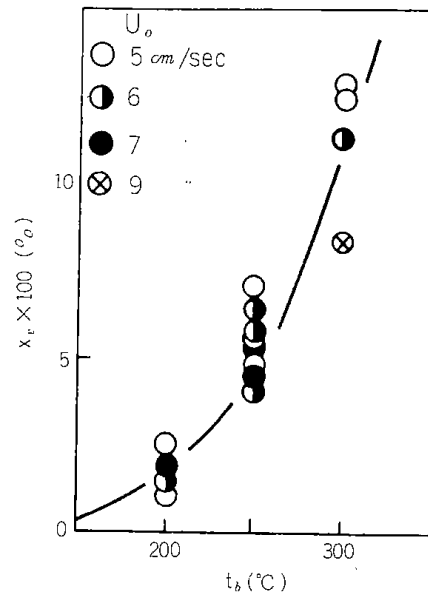


図4 層内温度と反応酸素量

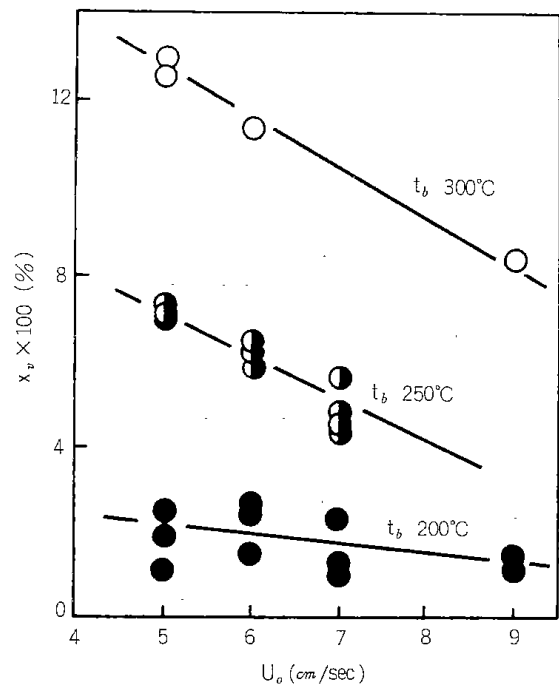


図5 空塔速度と反応酸素量

θ_t と共に単調に減少する傾向を示している。

また滞留時間 θ_t が同じであれば、反応酸素量 $G_o x_w$ は U_o に関係なくほぼ同じ値をとることがわかる。

層内温度 t_b が300°Cの場合には、装置的に実験の可能な範囲が狭く、図に見るように実測値が一箇所に集中し平均滞留時間 θ_t と反応酸素量 $G_o x_w$ との関係は求められない状態にあるが、装置を改修し検討を進めている。

層内温度 t_b が200°Cの場合は、実測値が多少乱れてい

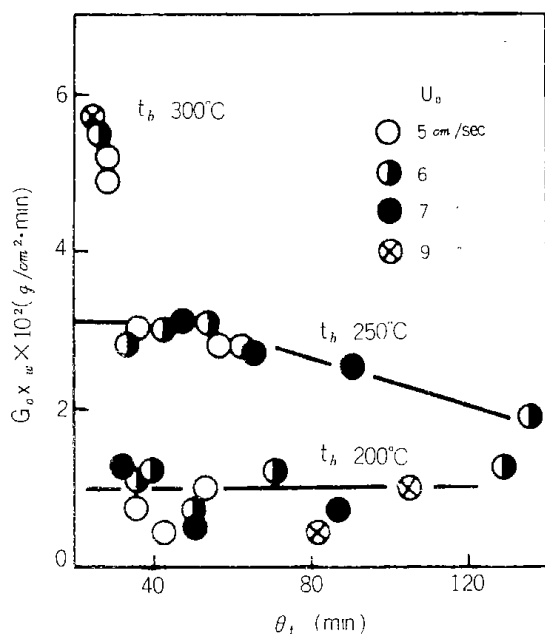


図6 滞留時間と反応酸素量

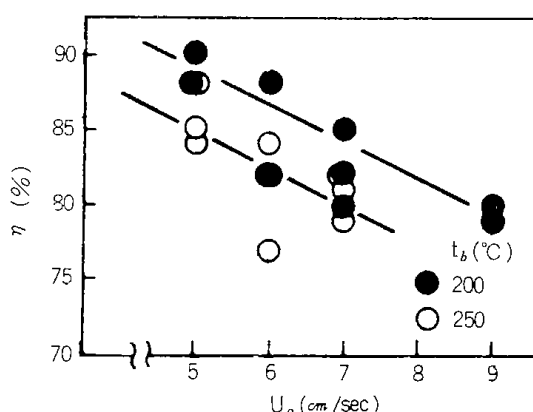


図7 空塔速度と酸化炭収率

いるが、滞留時間 θ_t と U_o に関係なく反応酸素量 $G_o \cdot x_w$ は一定であるように思われる。

図7は、ガス流速 U_o と酸化炭の収率 η の関係を示している。

層内温度 t_b が、200および250°Cの場合は、ガス流速 U_o に関係なく、収率 η には約5%の差異が見られる。これは主として酸化反応による結果、言い換えると層内温度 t_b の影響と考えられる。

一方、層内温度 t_b に関係なく、収率 η は、ガス流速 U_o とともに徐々に減少する傾向を示している。これはガス流速 U_o が大きくなるにつれて石炭粒子の飛び出し量が多くなり、従って収率 η が低下する結果と思われる。

以上の図5および図6から得られた結果を総合すると本報告に使った装置の場合には、平均滞留時間 θ_t を約40~50 min以内としてガス流速 U_o をできるだけ小さく

することによって反応酸素量 $G_o \cdot x_w$ については効果的な運転が可能なが推察できるが、層内温度 t_b は、生成する酸化炭の用途から決定することが望ましい。

本装置の処理能力を試算してみる。例えば層内温度 t_b が250°C、入気温度 t_a が20°C、ガス流速 U_o が7 cm/sec、反応酸素量 x_w が4.8%の場合には、約138 kg/m²·hrとなる。

酸化炭の性状を試料の天北炭と比較してみる。図8は層内温度 t_b と乾量基準の揮発分の関係を示したものであり、実測した範囲では、図のような曲線が描かれた。嵩密度は、原炭では0.73 g/cm³であったが、酸化炭ではおよそ0.64~0.70 g/cm³の間にあり、いずれも原炭より小さな数値を示している。これは流動化空気に石炭の微粉が同伴され、多少空隙率が大きくなったこと、また石炭が熱処理を受けたために石炭自体が脱揮発され軽質化したことによると考えられる。

酸化炭の内部表面積は、柴田化学㈱製の装置を使い、原理的にはB・E・T法を簡略化した方法によって求めたが、測定の結果は試料炭、酸化炭いずれの内部表面積 A_s も1~2 m²/g程度で、石炭を熱処理したことによる有意な差は見られなかった。石橋ら³⁾の報告は酸化炭では原炭よりも内部表面積は多少減少するとしているが、その傾向はみられなかった。

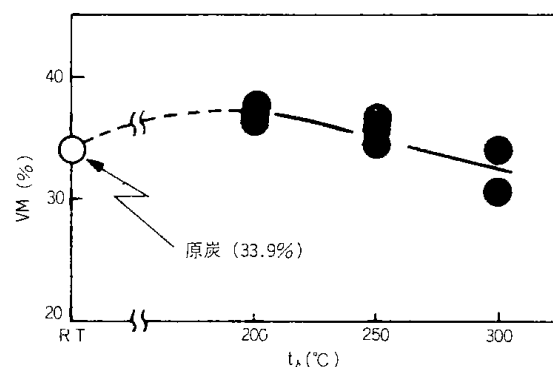


図8 層内温度と揮発分

文 献

- 1) 工藤ら, 日化会道大会 (1967)
- 2) 三井ら, 化工協会33年会 (1968)
- 3) 石橋ら, 日化会道大会 (1967)

記 号

U_{mf} : 最小流動化速度 (cm/sec), U_o : 空塔速度 (cm/sec)
 x_w : 反応酸素の割合 (容積基準) (—), x_w : 反応酸素の割合 (重量基準) (—), G_o : 酸化炉の単位断面積・単位時間当りの供給空気の質量 (g/cm²·min), t_b : 層内温度 (°C), t_w : 炉壁温度 (°C), t_o : 室温 (°C), t_a : 供給空気温度 (°C), Q_i : 外熱量 (cal/cm²·min), F_o : 酸化炉の

単位断面積当りの処理量($\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$), F : 処理量(g/min), θ_T : 平均滞留時間(min), E : 外熱用ヒーター電圧(volt), H_r : 反応酸素単位重量当りの反応熱($\text{cal}/\text{g}\cdot\text{O}_2$), η : 酸化炭の収率(%), C_{pc} : 石炭の比熱($\text{cal}/\text{g}\cdot^\circ\text{C}$), C_{pa} : 空気の比熱($\text{cal}/\text{g}\cdot^\circ\text{C}$), ω : 石炭の水分(-), Q_w : 水の蒸発と加熱に関する熱量($\text{cal}/\text{g}\cdot$

H_2O), A_s : 内部表面積(m^2/g)

記 事

工藤 細田 三井

「攪拌流動層による石炭の空気酸化」

化工協会道大会(1968)

活性炭による染色廃水の処理について

石橋 一二・野田 良男

株式会社紅三の御好意により、足利工場の廃水の脱色について当試験所活性炭研究班によって製造した製品と、外国産、アメリカピッツバーグアクティベートカーボン社製（代理店オルガノ商会）の活性炭CALとの比較試験を、単一接触吸着試験により行なったので報告する。

1 実験方法および結果

実験に使用した染色廃水は、株式会社紅三、足利工

場の現地廃水を使用した。廃水の90%以上が合成繊維を主体とした染色廃水であり1日の排水量は、43年平均で4,500t/d,44年平均6,000t/d,稼動時間は、1日9～10時間である。

原水の性状は、合繊を主体とするため、使用染料は、塩基性が多く多少の酸性染料、その他助剤および洗滌屑が入っている。原水は、工場の操業条件によって、その性状もかなり不安定であるが、一般的な原水性状は、表1に示す通りである。

表1 原水の性状

採水時間(時)	9	11	13	14	15	17	平均
温度(℃)	45	63	61	58	46	56	54.8
外観	青色	微赤色	紫色	青色	赤色	青色	
透視度(cm)	17	19	16	21	13	18	17.3
P H	6.3	6.7	6.4	7.3	6.9	6.8	6.73
ヨウ素消ヒ量(ppm)	24	18	19	18	20	24	20.5
D O	3.6	3.1	2.8	3.8	2.4	3.2	3.15
C O D	58	64	61	54	4.8	67	58.6
B O D		33	32		28.8		31.0
導電率 $\mu\text{S}/\text{cm}$	500	600	550	400	550	540	523

表1の原水性状は、先に述べたように、定期的に排水されるわけではなくしたがってこの中で使用したのは、青、紫、青紫の3種であり混合されて入っていることもあり、分光光度計によって主体となっている

色の波長を求め、脱色の主目的の色とした。

実験に併う、脱色能は、分光光度計の $-\log A$, %, 透視度をそれぞれ目的に合せて測定した。

実験に使用した活性炭の性状を下表に示した。

	メチレンブルー吸着量mg/g	I_2 mg/g	表面積 m^2/g	ρ_b/cc	粒径 μm
A 当所製品	240	1008	1300	0.25	0.5～1.0
B C A L	205	1000	1000	0.45	1.4～1.7

2 単一接触吸着試験

単一接触吸着試験装置は、図1に示すように直径15 μm 、高さ1,500のガラスカラムによった。実験条件は、試料を層高13cmとし流量は11 μm 、流速0.1cm/secとし、破過点を0.5で上部より廃水を流した。

3 原液の処理

原液は、青紫(目測)を示し浮遊物(SS)があることか

ら、直径50 μm 、アクリル製の砂濾過器によってSSを除去した。〔砂層高20cm, 砂粒径0.5 μm 〕図2は、原液を濾過したものと、破過点を0.5とするために濾過液を50%稀釈したものの分光光度計20～700 μm の波長における吸光度%を示した。

図2で、波長600 μm に青紫の特長を示し、原水(砂濾過液)70%, 原水(砂濾過液)を水で50%稀釈した液が

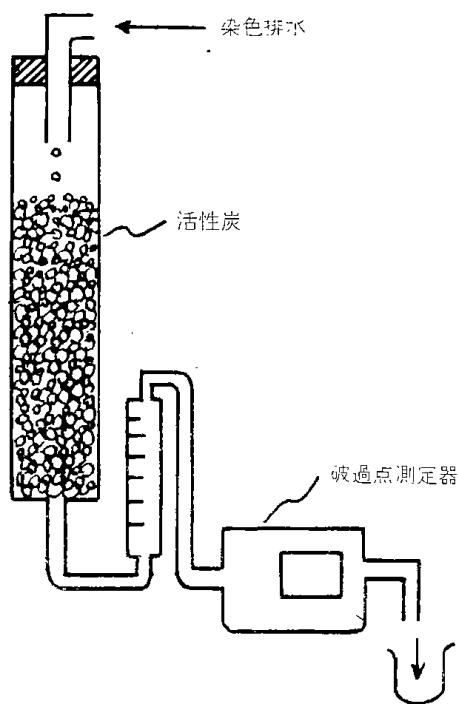


図1 単一接触吸着試験装置

85%の吸光度(%)を示すことから、単一接触吸着試験の破過点を85%とし実験を行なった。

図3は、分光光度計による紫色廃水の $-\log A$ による原液と原液よりSS(浮遊物)を除去した場合とss能を%で示した図2に比較して紫色の波長を示す600m μ 附近では、余り大きな差がない。したがってその後の分光光度計の吸光度%による表示を実験に使用した。また透視度計による表示も現地(紅三)での測定値と約2.4倍も異なる(目測による表示の個人差)ため(紅三14cc, 当所6cc)参考値程度にとどめた。

図2, 図3の紫外部での変化は、助剤等を使用される有機物を主体とした物質(界面活性剤, etc)であるが図3ではこれらの物質も良好な吸着がされていることを示している。

4 単一接触吸着による連続試験結果

実験は、昭和45年9月より10月にわたって行なった、図2の原水を砂濾過によってSSを除去した廃水を使用した。

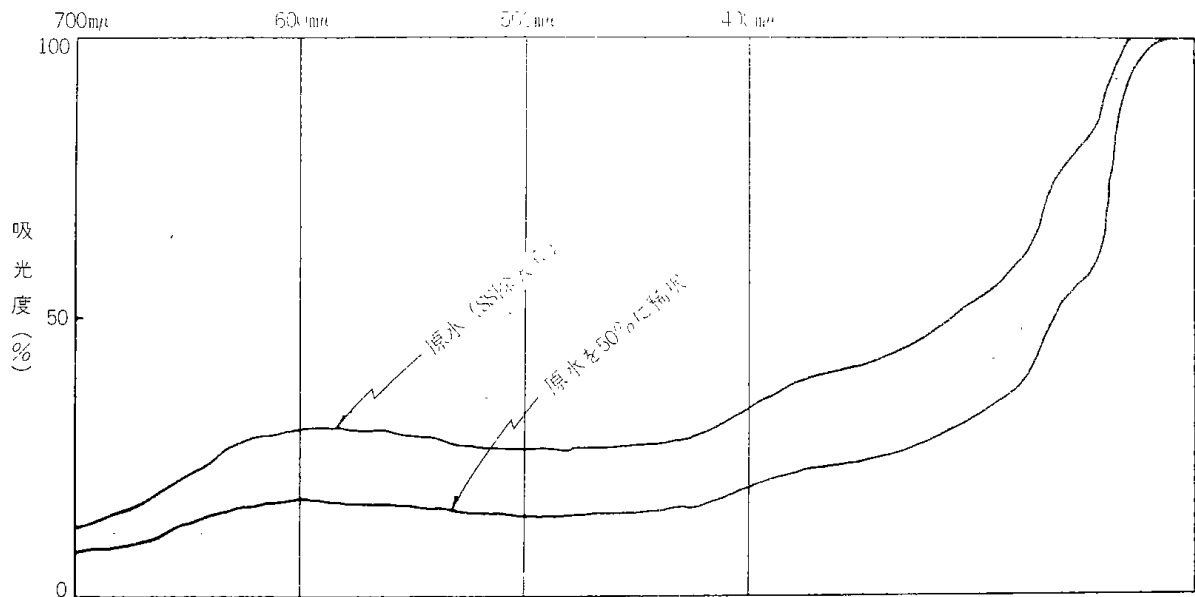


図2 青紫廃水吸光度(%)表示(自記分光光度計)

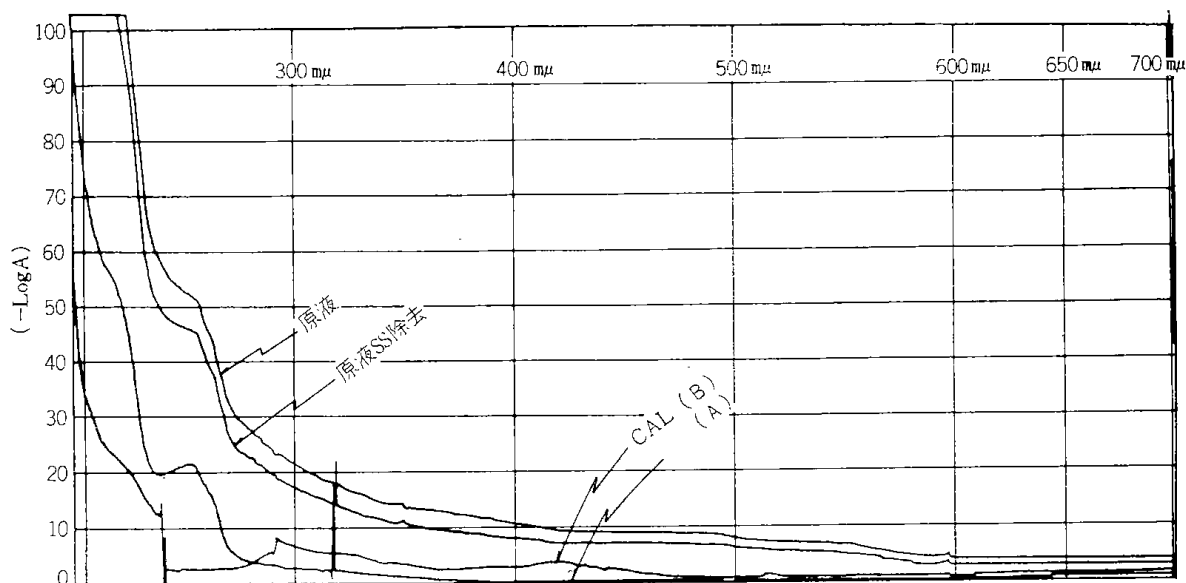


図3 紫色廃水— $\log A$ による自記分光光度計の記録

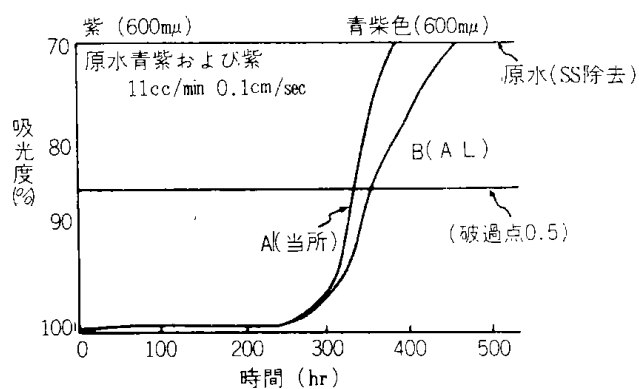


図4

実験条件は、先に述べた11cc/min, 0.1cm/sec, 破過点は図2で示した85%とした。(85%; 分光光度計吸光度% 原水(除去済で70%, 青・青紫色)

実験に使用した, A B 試料はカラム層高30cmで試料量は, A 13.46gr, B 25.63grであった。

A B 試料ともに300時間位までは、安定した吸着を示すがその後、急激な低下を示しているA試料は破過後原水濃度に急激に近づくがB試料は、破過後も徐々に原水濃度に近づく。

破過時間よりA, B 試料の1gr当りの廃水処理量は、

A ; 16.50 l/q B ; 9.30 l/q

となった。しかし乍ら単純なカラム試験で層高による差異、流速、充てん率など化学工学的な要素を含んだ厳密な試験ではないため、今後装置スケールアップ等を含め検討を要すると考える。図5に破過点近傍に至ったA, B 試料の自記分光光度計による結果を示した。

附則データーとして、A, B 試料のメチレブルーによる単一接触吸着試験結果を図5に示す。

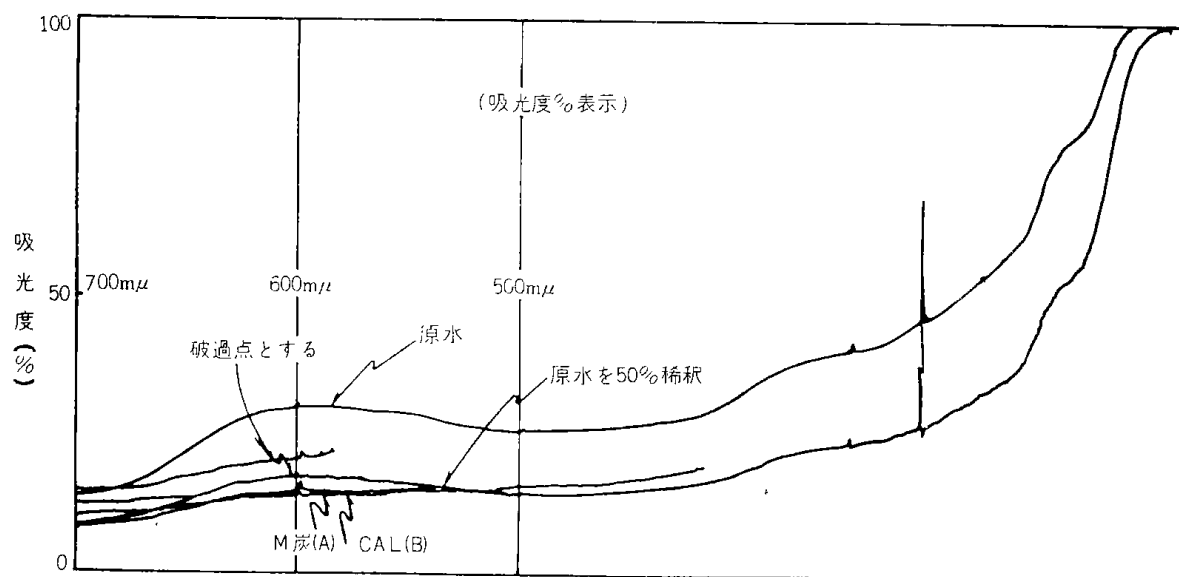
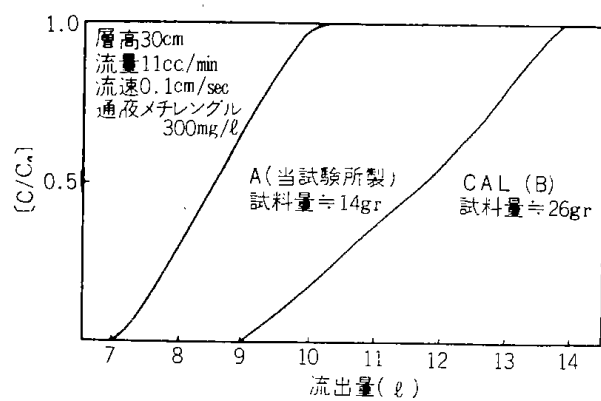


図5 青紫色廃水

附 録

対外業務一覧および既往の研究発表等

1 共同研究, 技術指導, 受託研究

- ④ 活性炭製造の前処理を目的とする低温流動乾留実験
(北炭化成工業(株)) 43. 4. 15—43. 5. 31
43. 9. 30—43. 10. 31
43. 12. 2—43. 12. 25
活性炭研究班
- ⑤ 流動層による粉状活性炭の製造に関する研究
(住友石炭鉱業(株)) 44. 4. 1—44. 9. 30
三井茂夫 外8名
- ⑥ 低温流動乾留
(北炭化成工業(株)) 44. 4. 20—44. 4. 30
河端淳一, 田崎米四郎
- ⑦ 粉状活性炭の製造装置に関する研究
(北炭化成工業(株)) 44. 5. 19—44. 6. 30
活性炭研究班
- ⑧ 粉状活性炭製造試験
(三井煉炭(株)) 44. 12. 1—45. 2. 28
活性炭研究班
- ⑨ 樹皮の流動層反応装置の設計
(北海道立林産試験場)
44. 12. 1—45. 3. 31
三井, 河端, 田崎
- ⑩ し尿汚泥炭化物を原料とする活性炭製造法
(片倉チッカリン(株))
45. 4. 1—45. 5. 31
三井, 石橋, 野田
- ⑪ 活性炭の内部表面積の測定
(住友石炭鉱業(株)) 45. 4. 27—45. 4. 28
石橋, 野田
- ⑫ 木炭質吸着材の細孔分布の測定
(室工大化学工学科)
45. 4. 27—45. 5. 3
石橋, 野田
- ⑬ 三井砂川炭による活性炭の製造
(三井煉炭(株)) 45. 7. 1—45. 9. 30
石橋, 野田, 三井, 新川, 工藤,
河端, 細田, 田崎, 本間
- ⑭ し尿汚泥炭化物を原料とする活性炭製造法
(片倉チッカリン(株))
45. 6. 1—45. 6. 30
三井, 石橋, 野田
- ⑮ 活性炭製造用多段流動装置の設計
(住友石炭鉱業(株)) 45. 9. 1—45. 11. 30
三井, 新川, 河端, 田崎, 本間
- ⑯ 流動化法による活性炭の製造
(三井鉱山(株)) 45. 10. 12—45. 11. 30
活性炭研究班
- ⑰ パルプ廃液を原料とする活性炭の製造装置について
(株興人) 45. 12. 12—45. 12. 16
三井, 工藤, 細田
- ⑱ 水銀ポロシメータによる多孔性構造の測定
(室工大化学工学科)
46. 1. 8—46. 1. 12
石橋, 野田
- ⑲ 活性炭製造装置のスケールアップに関する研究
(住友石炭鉱業(株)) 46. 2. 1—46. 3. 31
三井 外活性炭研究班
- ⑳ 流動化法による活性炭製造装置に関する研究
(三井鉱山(株)) 46. 2. 15—46. 3. 31
三井 外活性炭研究班
- ㉑ パルプ工場廃棄物の活性炭化(流動炭化賦活)
(株興人) 46. 2. 22—46. 2. 27
三井, 工藤, 細田
- ㉒ 製紙工場廃棄物とパーライトの混合物の炭化並び
に賦活試験
(釧路石炭乾留(株)) 46. 4. 1—46. 6. 30
三井, 新川, 本間, 石橋, 野田
- ㉓ し尿残渣による活性炭製造装置に関する研究
(矢本商事(株)) 46. 4. 1—46. 12. 28
三井, 新川, 本間, 石橋, 野田
- ㉔ 活性炭の製造について
(三藤鉄工(株)) 46. 6. 1—46. 6. 30
三井, 石橋, 野田
- ㉕ 樹皮を原料とする活性炭の製造試験
(国策パルプ工業(株))
46. 6. 15—46. 9. 30
三井, 石橋, 野田
- ㉖ 流動化法による活性炭の製造装置に関する研究
(三井鉱山(株)) 46. 6. 1—46. 7. 31

- 三井, 工藤, 新川, 河端, 田崎,
細田, 本間, 石橋, 野田
- ㊦ CF (クラリファイヤー) ハルプの利用について
(本州製紙(株)) 46. 8. 15-46. 11. 15
三井, 石橋, 野田
- ㊦ 廃PVC, 石油タール, 廃バカス(baggase) からの
活性炭の製造研究
(日本ゼオン(株)) 46. 9. 6-46. 12. 5
荒木, 田村, 山口, 出口, 新川,
本間, 工藤, 細田, 石橋, 野田
- ㊦ 活性炭の流動賦活試験
(三井東圧化学(株)) 46. 12. 1-47. 2. 29
三井, 工藤, 新川, 細田
- ㊦ 製紙廃棄物を利用した活性炭の製造
(王子製紙(株)) 47. 1. 24-47. 2. 12
三井, 細田, 野田
- ㊦ 活性炭の製造に関する研究
(丸善石油(株)) 47. 1. 17-47. 3. 31
三井, 石橋, 野田
- ㊦ 活性炭の製造に関する研究
(丸善石油中央研究所)
47. 4. 1-47. 5. 31
三井, 石橋, 野田
- ㊦ 流動加熱法によるPVC, GPA カーボンケーキを
中心とするナフサ分解より副成する炭化物および
バガスから活性炭を製造する方法
(日本ゼオン(株)) 47. 4. 1-47. 6. 31
山口, 荒木, 新川, 田村, 工藤,
細田, 本間, 出口, 石橋, 野田
- ㊦ 石油系炭化水素などを原料とする活性炭の製造に
関する研究
(丸善石油(株)) 47. 6. 1-48. 3. 31
第二部・第一課, 第三部
- ㊦ 無煙炭による活性炭製造の基礎試験
(三井鉱山(株)) 47. 7. 10-47. 8. 10
石橋, 野田
- ㊦ 活性炭の製造技術
(日本ゼオン(株)) 47. 8. 21-47. 9. 2
石橋, 野田, 工藤, 山口, 新川,
細田, 田崎
- ㊦ 活性炭製造技術
(チッソ(株)) 47. 10. 9-47. 11. 4
野田

㊦技術指導, ㊦共同研究, ㊦受託研究

(48. 1. 31現在調べ)

2. 既往の研究発表

42. 7 石炭を原料とする工業用吸着材の製造法に関
する研究(第1報)
天北炭の炭化による内部表面積の変化につい
て
(日化会) 浜田, 石橋, 野田, 山田
43. 3 石炭を原料とする工業用吸着材の製造法に関
する研究(第2報)
賦活過程後の表面積の変化について
(日化会) 浜田, 石橋, 野田, 山田
43. 7 石炭を原料とする工業用吸着材の製造法に関
する研究(第3報)
液相吸着性について
(日化会) 浜田, 石橋, 野田, 山田
43. 8 攪拌式流動層による石炭の空気酸化
(化工協会) 工藤, 細田, 三井
45. 4 石炭を原料とする工業用吸着材の製造法に関
する研究(第4報)
回分式流動層による粉末活性炭の製造法につ
いて
(日化会) 石橋, 野田, 三井
45. 4 石炭を原料とする粉末活性炭の製造試験
(日化会) 工藤, 細田, 三井
45. 4 攪拌流動層による石炭の乾留-粗粒炭の場合
(化工協会) 河端, 田崎, 三井
45. 4 多段攪拌流動層による石炭の乾留
(化工協会) 新川, 本間, 三井,
45. 10 攪拌流動層による石炭の乾留
(化工協会誌) 三井, 新川, 本間, 河端, 田
崎, 三宅(北炭化成工業(株))
45. 11 攪拌流動層による石炭の乾留
(炭鉱技術会誌) 新川, 本間, 三井
46. 3 多段攪拌流動層による石炭の乾留
(炭鉱技術会誌) 新川, 本間, 三井
46. 4 石炭を原料とする工業用吸着材の製造法に関
する研究(第5報)
回分式流動層による活性炭の製造
(日化会) 石橋, 野田, 三井, 佐々木
(三井鉱山(株))
46. 4 石炭を原料とする活性炭の製造試験
(日化会) 工藤, 細田, 三井, 佐々木
(三井鉱山(株))
46. 4 併流多段流動層について
(化工協会) 河端, 田崎, 三井
46. 4 多段攪拌流動層による活性炭の製造試験

- (化工協会) 新川, 河端, 本間, 田崎, 三井
46. 7 石炭を原料とする工業用吸着材の製造法に関する研究 (第6報)
三井砂川炭の炭層別原料による活性炭製造法
(日化会) 石橋, 野田, 三井
46. 8 併流多段流動層の応用—活性炭原料の製造—
(化工協会) 田崎, 河端, 三井
46. 8 豚糞の流動炭化
(化工協会) 新川, 本間, 三井,
矢本 (矢本商事(株))
46. 11 養豚センター排泄物の処理に関する研究
—し尿汚泥炭化物を原料とする工業用吸着材
の製造法—
(日化会) 石橋, 野田, 三井,
佐々木 (片倉チッカリン(株)),
矢本 (矢本 商事(株))
47. 4 石炭を原料とする活性炭の製造試験
(日化会) 工藤, 細田, 本間, 三井, 奈良*,
佐々木*, 辰元*, 小松*
(* 三井鉱山(株))
47. 4 プラスチック廃棄物の利用法に関する研究
—ポリ・塩化ビニル (PVC) 廃棄物より活
性炭の製造—
(日化会) 石橋, 野田, 三井,
高倉 (日本ゼオン(株))
47. 7 攪拌流動層による石炭の乾留
—装置径のガス側反応率に対する影響につい
て—
(化工協会誌) 河端, 田崎, 新川, 本間, 三井
47. 8 併流多段流動層の応用—活性炭の製造—
(化工協会) 田崎, 河端, 三井
47. 9 攪拌流動層による石炭の乾留
—流動化空気中の酸素の反応率について—
(燃料協会誌) 河端, 田崎, 三井
47. 10 廃タイヤを原料とする活性炭の製造
(日化会) 細田, 新川, 石橋, 三井
47. 10 工業用吸着材の製造法に関する研究
—石炭を原料とする活性炭の製造法—
(燃協誌投稿中) 石橋, 野田, 三井
47. 10 石炭を原料とする活性炭の製造
—流動炉による中間試験—
(燃協誌投稿中) 工藤, 細田, 本間, 石橋,
野田, 三井, 奈良*, 佐々木*,
辰元*, 小松*
(* 三井鉱山(株))
(48. 1. 31現在調べ)

3. 発明および考案

- ④ 集中排出型流動反応装置
(44. 3. 31出願) 田崎, 河端
- ④ 溢流型攪拌流動反応装置
(44. 3. 31出願) 田崎, 河端
- ④ 石炭流動乾留炉における品位制御法
(44. 3. 31出願) 田崎, 三井
- ④ 流動化処理装置における流動化ガス分散板
(46. 7. 21出願) 三井, 工藤, 高崎, 本間
- ④ 多段流動装置による石炭の乾留法
(46. 8. 23出願) 河端, 三井, 田崎
- ④ 塩化ビニール系樹脂を原料とする活性炭の製造法
(46. 9. 22出願) 荒木, 田村, 西崎, 斎藤, 三井,
石橋, 野田
- ④ 古タイヤを原料とする活性炭の製造法
(47. 5. 19出願) 新川, 三井, 細田, 石橋, 野田
- ④ 活性炭の製造法 (共同出願有り)
(47. 6. 12出願) 山口, 石橋, 野田, 新川, 出口,
細田
- ④ 流動床乾留における改良方法 (共同出願有り)
(47. 6. 12出願) 山口, 石橋, 野田, 新川, 出口,
細田
- ④ 活性炭の製造方法 (共同出願有り)
(47. 6. 29出願) 石橋, 野田
- ④ 活性炭の製造法 (共同出願有り)
(47. 6. 29出願) 石橋, 野田
- ④ 成型粒状活性炭
(47. 7. 18出願) 山口, 石橋, 野田
- ④ 活性炭の製造方法
(48. 1. 5出願) 河端, 田崎, 三井, 新川

④ 特許 ④ 実用新案
(48. 1. 31現在調べ)

—記 号 説 明—

A_T	レトルト断面積 $[\text{m}^2]$	S, A_s	内部表面積 $[\text{m}^2/\text{g}]$
D_T	レトルト直径 $[\text{mm}]$	I_2	沃素吸着量 $[\text{mg}/\text{g}]$
L_c	充填層高 $[\text{cm}]$	p_b	嵩比重 $[\text{g}/\text{cm}^3]$
U_o, U_t	ガス流速 $[\text{cm}/\text{sec}]$	VM	揮発分 $[\%]$
U_{mf}	最小流動化速度 $[\text{cm}/\text{sec}]$	H_2O	水分 $[\%]$
V_o, V_t	ガス流量 $[\text{m}^3/\text{hr}]$	FC	固定炭素 $[\%]$
W_o, W	層内重量 $[\text{kg}]$	A_{sh}	灰分 $[\%]$
F	供給速度 $[\text{kg}/\text{hr}]$	X_v	酸素の反応率(容積基準) $[-]$
F_o	供給速度 $[\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}]$	X_w	酸素の反応率(重量基準) $[-]$
θ	層内滞留時間 $[\text{min}]$	G_o	供給空気量 $[\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}]$
t_{bc}	炭化温度 $[\text{C}]$	t_b	層内温度 $[\text{C}]$
t_{bc}	賦活温度 $[\text{C}]$	t_o	室温 $[\text{C}]$
C_p	比熱 $[\text{kcal}/\text{kg} \cdot \text{C}]$	t_w	炉壁温度 $[\text{C}]$
Y	炭化収率 $[\%]$	t_a	供給空気温度 $[\text{C}]$
Y_1	賦活収率 $[\%]$	Q_t	外熱量 $[\text{cal}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}]$
Y_2	対原炭賦活収率 $[\%]$	H_r	反応酸素単位量当り反応熱 $[\text{cal}/\text{g} \cdot \text{O}_2]$
MB	メチレンブルー吸着量 $[\text{mg}/\text{g}]$	ω	石炭の水分 $[-]$

—附 記—

本研究の主要な部分は、昭和43、44年度の北海道開発庁開発計画費の「粉状活性炭の製造装置に関する研究」の調査費によって行なわれた。御尽力いただきました経済主幹室、開発局開発調査課の方々に対し厚くお礼申し上げます。

SYNOPSIS

To reply the increasing demand of activated carbon for the purification of polluted water and air, the investigation has been carried out on the process and the reactor design for the production of activated carbon from coal.

Production of activated carbon from industrial wastes was also tried as their effective utilization.

The raw materials treated in the present process were various coals and some waste matter such as waste tire, pig-dung, PVC (poly vinyl chloride), bagasse, waste plastics and heavy oil residue.

The raw materials were continuously carbonized in stirred fluidized bed. Activated carbon was then produced in single or multi-stage fluidized bed with both batch and continuous operations.

On the basis of various experiments, we established a method of producing activated carbon at optimum operational conditions for each raw materials.

The present technique has contributed to commercialize the activated carbon plant in Japan.

北海道工業開発試験所報告
第 8 号

昭和48年 3月30日 印刷
昭和48年 3月31日 発行

編集兼発行者	山口 義 明
発 行 所	工業技術院北海道工業開発試験所 札幌市豊平区東月寒41-2 電 話 札幌 (851) 0 1 5 1
印 刷 所	協進印刷株式会社 札幌市東区北23条東7丁目 電 話 7 5 1-3 8 6 0 番
