亜炭の流動賦活法による活性炭の製造

—昭和36年3月18日受理—

北海道工業試験場 柳 井 弘

要旨：一亜炭から灰分の少ない炭木粒を分離し、これを前処理後流動ガス化し、生成ダストから活性炭を造製する方法を開発した。

本報告はこの開発過程における試験研究結果、すなわち、亜炭の選炭、脱灰による炭木粒の分離、精製、流動ガス化、賦活炭の精製などに関し、実験室の研究ならびに工業設備による本製造工程の操業結果について総括的に記述したものである。

I. 緒 言

米仏をはじめ諸外国においては石炭、褐炭、亜炭などの含炭有機質原料から活性炭を製造する各種の方法¹⁾²⁾³⁾、とくにガス化法によるものの工業化がすすみ、製造設備とともに発表されている。わが国でもこの方面の研究は古くからあり、最近注目すべき業績が2,3発表されたが⁴⁾⁵⁾ いまだ工業化の域に達しない状態である。

著者は前に木炭、素炭などの植物質炭化物質から流動ガス化法によって活性炭を製造することを企業化したが、⁶⁾⁷⁾ 原料の選択範囲を拡大し、製品原価をひきさげる目的で亜炭の選炭、賦活などの基礎研究を並行

して実施し、木質亜炭がこの原料として適当であることを認め、⁸⁾ 昭和28年、精糖各社と提携して工業化にふみきり、逐次改良を加えて特殊性能を有する製品を量産する製造体系を確立した。⁹⁾

II. 原料亜炭の性状

亜炭の主要産地は東北（山形、宮城、岩手、福島ら）、中京（岐阜、愛知ら）両地方その他（群馬、新潟ら）である。そしてその需要は一般家庭、地方官公庁、地方中小企業などの一般燃料である。亜炭を木質（以下炭木という）と炭質（以下炭基という）に大別し、主要なものの分析結果を第1表にあげた。

炭木は灰分少なく、その成分は塩酸可溶性のものが

第1表 亜炭の分析結果

種 別	分析項目	木 友 (山形)		芝 (愛知)		興 亜 (群馬)		富 山 (福島)		不動沢 (宮城)	
		木 質	炭 質	木 質	炭 質	木 質	炭 質	木 質	炭 質	木 質	炭 質
工業分析	水 分 %	10.64	14.22	10.35	15.78	13.57		11.68		13.80	
	灰 分	1.15	12.84	2.62	10.66	7.73		1.82		4.11	
	揮 発 分	59.01	49.43	61.68	51.02	50.16		62.41		49.05	
	固定炭素	29.20	23.51	25.35	22.54	28.54		24.09		33.04	
元素分析	C %	63.38	63.84	59.86	60.04	68.17	63.96	56.84	56.66	62.93	60.75
	H	5.51	5.01	5.37	4.90	5.53	5.70	5.46	5.77	5.12	6.00
	N	0.10	0.85	0.19	0.55	0.23	0.85	0.08	1.07	0.46	1.20
	O	30.72	29.80	34.47	34.42	25.52	28.90	37.30	35.94	31.06	31.56
	S	0.29	0.50	0.11	0.09	0.55	0.59	0.32	0.56	0.43	0.49
灰 分 分 析	SiO ₂ %	21.56	54.78								
	Fe ₂ O ₃	22.30	11.74								
	Al ₂ O ₃	12.02	16.70								
	CaO	17.18	8.03								
	MgO	11.95	3.79								
	アルカリ	1.25	0.69								

おおい。炭基は灰分10~30%で、その成分は主として SiO_2 、 Al_2O_3 である。元素分析の結果、炭基に窒素がいくらかおおいが、他は大同小異であつた。

炭木の産地は東北地方では舟形（山形）築館（宮城）矢本（宮城）花泉（岩手）相馬（福島）の各地区で、炭木として選別され、集荷可能数量は昭和30年ごろで、この地区全体で月間2,400 t 岐阜、愛知地区から1,000 t ぐらいであつた。産地により形状、性状がことなり、同一容積でも重量に大きな相違がある。15 t 貨車づみのものが重量にして6.9~11.0 t であつた。参考までに活性炭製造用として集荷した原料炭木を形状によつて地区別に分類すると、おおむね第2表のとおりである。

第2表 形状による炭木の分類

形 状	地 区	炭 坑
塊 状	舟形	木友，中山，平沢，若瀬
	福島	富山，相馬，御山
小 塊 板 状 混 合	愛知	高蔵寺，小泉
		小牧，尾北，三郷，挙母
	岐阜	宮重，恵北
薄板状	花泉	三峯，朝陽，興国，白浜，熊倉
		山一，富士，大原

炭基は風乾などの水分除去による粉碎性が顕著である。また炭木は含水量によつて容積が増減する。通常附着水分と固着水分あわせて40~55%であるが、これを風乾すると10~30%容積が減少する。水分のおおいものは選炭、粗砕、節分、運搬工程において種々の障害があるから40%前後に風乾して使用した。

Ⅲ. 選炭による炭木の分離精製

亜炭から比較的灰分の少ない部分を分離採取する目的で、(1) 浮游選炭 (2) 重液選炭 (3) 破碎 (圧縮、衝撃) 選炭 (4) 酸洗滌 (5) 塩素ガス処理などによる方法を試験し、検討の結果、(3)(4)(5) の各方法を工業的規模に拡大して製造工程にとり入れた。以下各法の試験結果を記述する。

1. 炭基の浮選

石炭の浮選では炭粒が大きくなると浮揚がむずかしくなるが亜炭はさらに浮揚性がわるいので、50mesh よりこまかに破碎して原料 (平均灰分14.5%) とした。パイン油およびクレオソート油を浮選剤とし、実験用MS型浮選機 (容積 700cc, インペラー回転数 2,600 rpm) を用いて試験 (パルプ濃度 1:4, 時間15分間) を実施したが、結果は浮揚炭61% (灰分13.7%) 尾炭39% (灰分15.4%) であつた。亜炭中の灰分がほぼ一様に分布しているため、炭基から灰分のより少ない原料を分離することは困難であつた。

2. 亜炭粒の重液選炭

外観的にも炭基と炭木の混合物であることがわかるある粒度範囲の亜炭粒 (第6表選炭工程の炭基を使用した) 二種類 (4~10m/m, 10~25m/m) を石灰乳液 (比重 1.2) 中にいれて空気攪拌を行ないながら、重液選炭試験を実施した。浮揚炭は分離し、水洗後分析したが、その結果によると収率はそれぞれ 59% (灰分4.82%), 50% (灰分2.53%) となり、沈下炭の灰分はそれぞれ 22.4%, 21.5% であつた。このように両者の混合物は簡単な重液選炭によつて容易に炭木だけを分離回収することができる。

3. 亜炭の破碎選炭

炭基を含んだ炭木塊は乾燥すると粉碎性の差異が大きくなる。たとえば水分30~40%に風乾した原料亜炭を第一次衝撃破碎 (インペラーブレーカー) により灰分のおおい炭基部分を粉末状 (50mesh 以下) として分離除去する。生成した亜炭粒のうち、4 mesh より大きいものは第二次破碎としてローラーで圧縮扁平としてからハンマークラッシャー (400rpm) にかけて破碎する。このようにして比較的灰分の少ない二種類の粒度範囲 (4~15, 15~50mesh) をもった原料炭粒を能率よく採取することができる。この選炭結果を第3表にまとめて示した。

4. 亜炭粒の酸洗脱灰

炭木粒 (15~50mesh) を酸溶液 (工業用塩酸を20倍の水に希釈した希塩酸または5%希硫酸溶液) に浸漬し、時々攪拌しながら脱灰試験を行なつた。処理条件

第3表 破碎選炭結果 (灰分%乾ベース, 収率%)

粒度範囲 Mesh	第 一 次 破 碎		第 二 次 破 碎		計	
	収 率	灰 分	収 率	灰 分	収 率	灰 分
~ 4	54~64	1.0~1.8				
4~15	28~32	1.5~4.5	35~45	1~1.5	65~75	1.5~2.7
15~50	6~10	4.5~7.0	14~20	2~3.5	20~30	3.5~4.7
50~	2.5~3.5	15~28	1~3	5~10	3~7	12~20

第4表 酸処理による脱灰
(無水ベース%)

		尾北(愛知)	木友(舟形)	白浜(花泉)
工業分析	揮発分	55.48	61.06	60.38
	固定炭素	41.74	33.46	32.49
	灰分	2.78	5.48	7.13
処理条件と脱灰結果	0'	2.39	5.42	7.34
	1	2.06	4.53	6.26
	1'	1.19	3.56	4.62
	2	1.64	3.59	4.44
	2'	1.42	2.89	3.03
	3	1.35	3.86	5.19
	3'	0.95	2.98	4.49
	4	1.84	4.18	5.33
	4'	1.47	4.06	4.06

備考 * 1, 2, 3, 4 の番号はそれぞれ本文記載の酸処理条件, (') を付したのは水洗後を示す。

を, (0) 原料炭木粒, (1) 希塩酸 2 容, 80°C (2) 希塩酸 3 容, 80°C (3) 希塩酸 2 容, 煮沸, (4) 希硫酸 2 容, 80°C というようにそれぞれ変えて, 代表的な三炭種について酸溶液と炭粒の容積比, 温度, 抽出後水洗の影響などを比較検討し, これを第4表に示した。この結果によると塩酸, 硫酸いずれを用いても大差なく, 水にとけない成分を可溶性の塩にかえ, これを水洗によつて除去することができる。工業用洗滌装置としては第1図のような半連続式抽出缶を使用した。

5. 塩素ガスによる脱灰

炭木を塩酸ガスにて前処理してから高温度に加熱すると生成した塩化物の昇華による脱灰がある。水分25%の亜炭粒(産地富山)をフラスコにいれ, 数分間, 塩素ガス処理してから, これをルツボにいれ, マツフル炉にて700~900°Cで15分間乾留した。第5表はその結果を示したものであるが, 脱灰率は粒径が小さ

第1図 洗滌精製抽出缶

1. 抽出缶本体
2. 加熱器
3. オープンハンドル
4. 安全止ハンドル
5. シャッターレバー
6. 汚布
7. 水ポンプ
8. カーブート循環ポンプ
9. 安全弁
10. カバーハンドル
11. 蓄積器
12. 温度計

第 5 表 塩素ガス前処理による脱灰
(無水ベース%)

炭 木 粒 mesh (灰分%)	乾留温度 ℃	灰 分 %		脱 灰 率 %
		未 処 理	前 処 理	
~ 2 (2.61)	900	5.26	4.67	11.2
	800	4.83	4.44	8.1
	700	2.79	2.63	5.7
2 ~ 3 (4.82)	900	10.81	8.65	20.0
	800	9.69	8.27	14.7
4 ~ 15 (3.85)	900	10.55	7.41	29.8
	800	6.98	5.61	19.6

く、乾留温度が高いほど良好であつた。そして残留塩化物も水洗によつて容易に除去される。工業的塩素ガス処理設備（内径 6 吋、高さ 4 m）としては亜炭粒と塩素ガスを向流接触させる方法を採用した。⁷⁾

IV. 流動ガス化法による活性炭の製造

1. 製造工程と物質、熱収支

工業化にあつては基礎研究に従つて各工程に改良を加え、次第に工業体系を整備した。製造工程を物質収支とともに第 6 表にまとめて示した。

水分 40% の原料亜炭 15 t から炭木 13.5 t を選別、これを破碎整粒し、小粒 9.5 t、細粒 3.3 t を採取、前処理、乾燥または半乾留工程を経て流動ガス賦活す

第 6 表 製造工程と物質収支 (賦活炭 t あたり)

工程	器械および仕様	原	料	湿重量	水分	乾重量	嵩	灰分	全保有 灰分	工程別	除去灰分	
			分離物	kg	%	kg	比重	%	kg	kg	%	
選炭	手選	原料亜炭		15,000	40	9,000	—	5.00	450	—	—	
		炭木		13,500	40	8,100	—	3.26	265	—	—	
		炭基		1,500	40	900	—	20.5	—	185	41.3	
粗碎	衝撃破碎機 2 (3t/h, 1.5t/h) ローラー 2 (1.0t/h)	小粒		9,500	40	5,700	0.385	2.1	119	—	—	
		細粒		3,330	40	2,000	0.375	4.1	82	—	—	
碎	篩機 2		粉		670	40	400	—	16.0	—	64	14.2
前処理	塩酸（硫酸）洗滌 塩素ガス処理	小粒		10,600	46	5,700	—	1.6	92	27	—	
		細粒		4,000	50	2,000	—	3.3	66	16	—	
乾半 乾 燥留	フラッシュドライヤー(4t/日) 廃熱乾留炉	小粒		5,500	9	5,000	0.40	1.76	88	4	—	
		細粒		2,100	5	2,000	0.38	3.2	64	2	—	
											1.3	
賦活	流動ガス化1～5号炉(60t/M) 6号炉(重油燃焼)(20t/M)	小粒		—	—	725	0.16	8.6	62.5	—	—	
		細粒		—	—	275	0.10	15.5	42.5	—	—	
洗滌 精製	抽出缶（内容9.2m³） ゴムライニング	逃失ダスト									47	10.4
		小粒		715	5	680	—	5.5	37.5	22.5	—	
		細粒		265	6	250	—	10.4	26.0	13.5	—	
		損失									5.5	9.2
										製品保有		14.1
												100.0

備 本表は操業実績の一例を示した。前処理工程は塩酸洗滌のもの、
考 炭木、炭基の水分はともに 40% とした。

ると 1 t の賦活炭ができることになる。原料亜炭が保有する灰分の 86% が各工程において分離除去される。賦活工程においては重油燃焼室を内蔵した流動ガス化炉⁷⁾を用い、10~20% 水分含有の炭木粒（気流乾燥による）を未乾留のまま、塩素ガス処理し、遊離塩素を包含した状態で流動ガス賦活する新しい方法を開発した。⁷⁾ 4~15mesh 炭木粒を給炭速度 160kg/hr、圧降下 30m/m 水柱で操業した場合の物質および熱収支を第 7 表にあげた。

2. 賦活炭の製精と前処理の効果

賦活炭の洗滌精製に抽出罐（1,800m/mφ×4,100m/mh）を使用したのもので、その結果について述べる。

(1) 抽出缶とその特長 この装置は第 1 図に示したようなゴムライニング内張りの堅型円筒（内容積 9.2m³）で、一回の処理量は賦活炭粒で 400~500kg、操作は半連続式である。底部の有孔板に化繊沪布を張り、70~80℃ の希塩酸溶液を循環しながら洗滌する。温水洗、アルカリ中和、再度温水洗という順次に同要

第7表 流動ガス化炉の物質、熱収支
(給炭kg当り, 0°C基準)

		°C	Nm ³	kg	潜熱 kcal	顕熱 %
入	炭	50	—	1	20	0.5
	木	80	—	0.222	71	1.9
	油	307	3.41	4.40	340	9.3
	空 気 (1次)	142	—	0.27	180	4.9
	水 蒸 気 (2次)	—	—	—	3.030	83.4
熱	燃 焼 熱	—	—	—	3.030	83.4
	計	—	—	5.892	3.641	100.0
出	生 成 ガ ス	1,000	4.75	5.487	1.750	48.1
	残存水蒸気 *	1,000	—	0.317	350	9.6
	生 成 ダ ス ト	1,000	—	0.138	41	1.1
	吸 熱 量	—	—	—	870	23.9
	熱 損 失	—	—	—	630	17.9
熱	計	—	—	5.892	3,641	100.0

* 水素バランスより算出した

領でおこなう。つぎに1.5気圧で加圧脱水後（粒子の平均水分65~70%）底部を開放して取り出す。この精製装置は必要に応じて粉末炭の洗滌も全く同要領でおこなうことができる。粉末洗滌の方が純度は高くなるが精製、乾燥の損失が大きい。

(2) 精製結果 粉末活性炭はその使用目的によって水溶性物質が問題になることが多いので、洗滌精製の効果を水溶性物質の量で判定し、試験法は精糖便覧、活性炭分析法によつた。通常の操業における賦活炭粒の精製結果例を第8表にあげた。塩酸、塩素ガス

第8表 抽出缶による洗滌精製

	pH	メチレン 青 cc	カラメル 液 %	Fe ⁺⁺⁺ %	Cl ⁻ %	水溶性 成分 %	灰分 %
未洗品	10.2	7.5	80.0	0.07	0.02	0.68	6.4
精製品	6.5	6.5	92.5	0.04	0.02	0.31	4.6

の前処理を行なつた場合、水溶性物質は未洗品0.35~0.7%、精製品0.2~0.35%となり、除去率は40~70%に達するが、水洗、硫酸などの前処理では精製後の水溶性物質0.4~0.7%、除去率25~45%にすぎない。

かくして得られた製品はメチレン青溶液の脱色能が小さい割合に糖液、カラメル液の脱色能が大きい。肥料工業の石油分解カーボンダスト褐炭を原料とした活性炭¹⁰⁾とともに灰分が多いが、価格が低廉にして特殊性能があるから広範な用途が期待される。

3. 煙灰中のゲルマニウム

賦活工程における分離灰分は賦活炭tあたり47kgとなるが、これは反応筒内壁面に融着し、底部よりクリンカーとなつて落下したもの、サイクロン分離器にて捕集されないで煙道に沈降したものなどである。これらの煙灰の分析結果を第9表にあげた。これに関連して特記したいのは煙灰中のゲルマニウムについてである。花井らの研究¹¹⁾によると、このサイクロン直後の煙灰1t中に酸化ゲルマニウムが150~250gr、煙突直下の煙灰中には60~80grふくまれ、煙突に近づく

第9表 賦活炉の煙灰の分析結果(%)

	灰の色	灼減 熱 量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	GeO ₂ gr/t
サイクロン直後	淡 褐	32.64	39.34	20.04	21.52	15.58	2.63	0.85	—	150~250
ボ イ ラ ー	煉 瓦	13.92	52.3	21.6	12.2	9.5	2.7	1.70	—	50
反 応 筒 ク リ ン カ ー	—	0.26	61.56	19.02	9.77	5.15	0.63	3.44	0.43	—

に従つて含有量が漸減することおよびこれらの煙灰からゲルマニウムが回収可能であることが確認された。

V. 総 括

亜炭から灰分の少ない炭木粒を分離し、これを未乾留から半乾留までの状態で前処理を施してから流動ガス化する活性炭製造法を開発した。これを要約するとつぎのとおりである。

(1) 亜炭から灰分の少ない炭木粒を分離する目的で、亜炭の浮游、重液および圧縮破砕などによる選炭試験、炭木粒の酸洗滌、塩素ガス処理などによる脱炭試験をおこない、その結果を論じた。

(2) 工業設備による操業結果を示したが、とくに前処理として炭木粒を塩酸（硫酸）溶液で洗滌するか、または10~20%水分の存在にて塩素ガス処理する方法およびこれらの前処理の効果について論じた。また賦活炭の抽出缶による洗滌精製にもふれた。賦活炉の煙灰中にゲルマニウムが濃縮されて存在することを認めた。

本研究には通産省補助金の交付を受けたので、ここに謝意を表する次第である。

文 献

- 1) A. Godel: *Chem. Eng.*, 55, 110 (1948)

- Chem. Trade J., Chem. Eng. June, 17 (1949)
- 2) N. D. Griswold: C. A., **36**, 642 (1942) U. S.
2, 257, 907 Oct. 7
- 3) A. E. Williams: *Mining J.* (London), **227**,
1026 (1946)
- 4) 浅岡他, 燃協誌, **29**, 117 (1950) 特公 875,
Feb. 23 (1951)
- 5) 薄葉, 特公, 3,524, Mar. 25 (1955)
- 6) 岩崎, 柳井他, 化学工学, **18**, 81 (1954)
- 7) 柳井, 化学工学, **26**, 1089 (1962)
- 8) 栃木化成(株), 昭和28年度通産省応用研究補助金
交付申請書および終了報告書 (1953)
- 9) 栃木化成(株), 東京通産情報, **56**, 35 (1954)
- 10) 柳井, 化学工学, **26**, 518 (1962)
- 11) 花井他, 三井金属鉱業研究報告, 224 (1955)

Fluidized Gasification of Lignite and Manufacture of Active Carbon from Cyclone Dust.

by Hiroshi Yanai

(Hokkaido Industrial Research Institute)

SYNOPSIS:—A process to prepare active carbon from lignite by fluidized gasification was developed.

In this paper laboratory investigations and their industrial procedures were described.

1. In order to separate the woody granular particles from lignite materials, physical and chemical methods were studied, for example the former are oil flotation, gravity separation and crushing, the latter acid washing and Cl_2 gas treating.

2. In a commercial plant, the pretreating procedures mentioned above and their effects were outlined.

The operating data of a fluidized furnace and a purified apparatus were also detailed. It was confirmed that GeO_2 was condensed in the flue ash of this furnace.