HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	木材炭化物の性質
Author(s)	福山, 伍郎; 里中, 聖一
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 16(2), 281-297
Issue Date	1953-03
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/20699
Type	bulletin (article)
File Information	16(2)_P281-297.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

木材炭化物の性質

教授　福山伍郎
大學院特別研究生　里中聖一

PROPERTIES OF CARBONIZED SUBSTANCES

By

GORO FUKUYAMA, *Professor*, and
SEIICHI SATONAKA, *Graduate Special Student*

目　次

I. 序　言 …… 281
II. 試　料 …… 282
III. 水　分 …… 284
IV. 灰　分 …… 284
V. 容積重 …… 286
VI. 比重と有孔率 …… 286
VII. 炭素・水素・酸素 …… 288
VIII. ヨード吸着 …… 290
IX. X線試驗 …… 292
X. 結　言 …… 294
XI. 摘　要 …… 295
XII. 文　献 …… 296
XIII. Summary …… 297

I. 序　言

日本では生活様式上，木炭の消費が多いために木炭についての研究は數多く發表されているが，木炭の本質についての基礎的な研究は比較的すくない。本研究の目的は各種木炭の基礎的な特性をあきらかにするにある。

木炭の性質については三村[1]，三浦[2]，西田[3]，高橋[4]らの研究があるが，とりわけ西田らは白炭28種，黒炭18種の水分，灰分，炭素，水素，發熱量，比重，容積重，硬度などを測定し，木炭の性質をかなり詳細にあきらかにした。木炭の構造については，淺原[5]は黒

鉛，マグノリア，タケの炭など34種の，また大島・福田[6]はカシ，ナラの白炭，ナラの黒炭のX線寫眞をとり，無定形炭素は黒鉛微結晶の集合であるという DEBYE-SCHERRER[7]の説に贊成した。鮫島・赤松[8]らはカーボンブラック，木炭の面間隔，原子間距離，結晶子の大きさ等を測定し，最近，岸本・内藤・河野[9]らもカシ，ナラの白炭，カシの黒炭についてX線寫眞を撮影し，精練度との關係を追究した。

ここには，白炭，黒炭，ストーブ炭，乾溜炭，水和活性炭[10]の水分，灰分，容積重，比重，炭素，水素，ヨード吸着力を測定し，さらにX線により構造の究明を試みた結果*について報告する。

炭水素分析の裝置について種々御支援くださつた北大理學部教授入江遠博士，X線試驗にさいして御指導と御便宜をいただいた，北大理學部教授原田準平博士と高安昌明理學士，實驗に寄與された牛澤道郎助教授，寫眞その他に盡力された駒崎久雄助手に深く感謝する。本研究費の一部は文部省科學研究費によつた。

II. 試　　料

試料は第1表のように炭化物20種と比較のための石墨1種，計21種である。

石墨は北大理學部地鑛教室より寄贈されたものである。

白炭と黒炭のクヌギは木炭標本として北大農學部林産製造學教室に保管してきた，昭和年代初期の市販品の一部である。

黒炭は昭和24年夏，北海道農業協同組合主催の木炭品評會に入選したものである。

ストーブ炭は試料を挿入した罐を薪ストーブの中に入れて，福山伍郎宅において炭化してつくつたものである。

乾溜炭は小型鐵製レトルトを用い，ガスバーナーにより加熱してつくつたものである。

水和活性炭は絶乾木粉に5倍重量の70%硫酸を加え，150°Cで8時間加熱して脱水炭化後，沸騰蒸溜水で洗つてつくつた黒色の濕潤物質である。

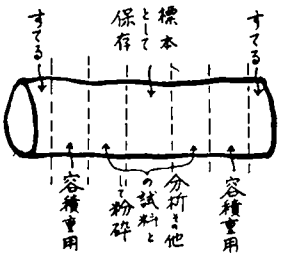


Fig. 1 Sampling

ストーブ炭，乾溜炭および水和活性炭の收量その他については第2表のようである。

試料の採取方法は樹皮を取除いたのち，第1圖のように兩端をすて，その内側の部分を纖維の方向に2～3分して容積重測定用とした。さらにその内側の部分を鐵の乳鉢で粉碎し，80 mesh のフルイを通過した部分を比重，吸着，分析用の試料として試驗管中にゴムの密栓をして貯え，中央部は標本として保存した。

* その大要は1950年日本林學會春季大會において報告した。

第1表　試　料

Table 1.　Samples

炭種 Kind of charcoal	No.	和名 Japanese name	英名 English name	學名 Botanical name	産地 Locality
	0	セキボク	Graphite		北海道
白炭 Shirozumi charcoal	1	カシ	Kashi oak	*Quercus*	本州
	2	ナラ	Nara oak	*Quercus*	岩手
	3	カシ	Kashi oak	*Quercus*	埼玉
	4	ウリハダカエデ	Urihada maple	*Acer rufinerve* S. et Z.	本州
黒炭 Kurozumi charcoal	5	クヌギ	Kunugi oak	*Quercus acutissima* CARRUTH	愛知
	6	ミズナラ	Mizunara oak	*Quercus crispula* BL.	北海道 留萌
	7	ヤチダモ	Yachidamo ash	*Fraxinus mandshurica* RUPR.	〃 札幌
	8	ブナ	Buna beech	*Fagus crenata* BL.	〃 函館
	9	ナナカマド	Nanakamado mt. ash	*Sorbus commixta* HEDLUND.	〃 岩見澤
	10	イタヤカエデ	Itaya maple	*Acer pictum* THUNB.	〃 北見
	11	アオダモ	Aodamo ash	*Fraxinus Sieboldiana* BL.	〃 函館
ストーブ炭 Stove charcoal	12	アオトド	Aotodo fir	*Abies Mayriana* M. et K.	北海道定山渓
	13	ミズナラ	Mizunara oak	*Quercus crispula* BL.	〃
	14	オクヤマササ	Okuyama Sasa	*Sasa kurilensis* M. et S.	〃
乾溜炭 Dry-distilled charcoal	15	アオトド	Aotodo fir	*Abies Mayriana* M. et K.	北海道定山渓
	16	ミズナラ	Mizunara oak	*Quercus crispula* BL.	〃
	17	ササ	Sasa	*Sasa kurilensis* M. et S.	〃
水和活性炭 Hydrated active carbon	18	アオトド	Aotodo fir	*Abies Mayriana* M. et K.	北海道定山渓
	19	ミズナラ	Mizunara oak	*Quercus crispula* BL.	〃
	20	ササ	Sasa	*Sasa kurilensis* M. et S.	〃

第2表　ストーブ炭・乾溜炭・水和活性炭の收量その他

Table 2.　Yields etc. of Stove charcoal, Dry-distilled charcoal and Hydrated active carbon.

炭種 Kind of charcoal	No.	樹種 Wood species	試料の重量 Sample g	水分 Moisture %	收量 Yield % 對・試料 Wet basis	收量 Yield % 對・絕乾試料 Dry basis	炭化時間 Hours carbonized
ストーブ炭 Stove charcoal	12	Aotodo fir	370	39.85	20.3	33.7	4
	13	Mizunara oak	840	25.20	21.8	29.1	4
	14	Sasa	154	17.07	29.6	35.6	4

炭種 Kind of charcoal	No.	樹種 Wood species	試料の重量 Sample g	水分 Moisture %	收量(對・試料)% Yield (Wet basis) 流出液 Liquor	木炭 Charcoal	ガス・他 Gas etc.	收量(對・絕乾試料)% Yield (Dry basis) 流出液 Liquor	木炭 Charcoal	ガス・他 Gas etc.	加熱時間 Minutes carbonized
乾溜炭 Dry-distilled charcoal	15	Aotodo fir	94	39.85	53.2	23.4	23.4	22.1	38.9	39.0	60
	16	Mizunara oak	91	25.20	60.4	19.8	19.8	47.0	26.5	26.5	120
	17	Sasa	92	17.07	46.7	23.9	29.4	35.5	29.0	35.5	40

炭種 Kind of charcoal	No.	樹種 Wood species	試料の絕乾重量 Dry sample g	硫酸の重量 Sulphuric acid g	炭化後の重量 Wt. of carbon after carbonization g	濕潤炭の重量 Wt. of wet carbon g	濕潤炭の水分 Moisture of wet carbon %	收量 Yield %	加熱溫度 Temp. heated °C	加熱時間 Hours heated
水和活性炭 Hydrated active carbon	18	Aotodo fir	15.00	75.00	75.30	38.12	75.56	62.0	150	8
	19	Mizunara oak	15.00	75.00	68.99	43.09	80.18	57.9	150	8
	20	Sasa	15.00	75.00	71.64	50.14	82.71	57.8	150	8

III. 水　　分

A. 實驗方法： 115°C 電氣乾燥器中で 2 晝夜乾燥し，冷却，秤量して決定した。

B. 結果： 第 3 表のようである。

a) 白炭はすべて約 10% である。

b) 黑炭は平均 7.7% で白炭より少い。 しかしあとに述べるように，ヨード吸着においては逆に黑炭の方が白炭より多く吸着するのが注目される。

c) ストーブ炭と乾溜炭は，おおむね等しく平均約 4.5% で黑炭よりもさらに低い。

d) 水和活性炭は調製の最後に，沸騰蒸溜水を用いて中性となるまで吸引濾過しつつ洗つた直後の水分で，ほかとくらべてきわめて多く，約 80% の水分* をもつている。

e) 氣乾物の水分含量が白炭が最大で，黑炭がこれにつぎ，ストーブ炭，乾溜炭が最少なことに注目を要する。 Violette [20] の說と逆に反對の結果を示したが，西田ら[3] の成果とは一致している。

IV. 灰　　分

A. 實驗方法： 微量分析法[11,12,13] により絕乾試料を分析した。試料 60～90 mg を手速く白金舟にとり，小型秤量瓶 (Schweinchen) 中に納めて秤量後，micromuffle 中で灰化した。

* この活性炭は乾燥すると吸着力が急速に減退するので，濕つた狀態で密栓して保存される。

さらに直火で數秒加熱して灰化を完全にし，銅ブロック上で數秒冷却後，ふたたび Schweinchen 中に納め，秤量して灰分を測定した。

B. 結果： 第3表のようである。

a) 白炭の平均は 2.1%，最大 3.7% (No. 3 カシ)～最小 1.5% (No. 4 ウリハダカエデ) である。

第3表 水分と灰分
Table 3. Moisture and ash content

炭種 Kind of charcoal	No.	和名 Japanese name	英名 English name	水分 Moisture %	灰分 Ash % I	II	Av.
石墨	0	セキボク	Graphite	0.00			
白炭 Shirozumi charcoal	1	カシ	Kashi oak	10.08	1.53	1.62	1.58
	2	ナラ	Nara oak	9.95	1.67	1.73	1.70
	3	カシ	Kashi oak	10.41	3.76	3.71	3.74
	4	ウリハダカエデ	Urihada maple	10.66	1.47	1.52	1.50
		平均	Av.	10.28			2.13
黒炭 Kurozumi charcoal	5	クヌギ	Kunugi oak	7.60	2.78	2.95	2.86
	6	ミズナラ	Mizunara oak	5.96	1.31	1.32	1.32
	7	ヤチダモ	Yachidamo ash	7.83	1.97	2.06	2.02
	8	ブナ	Buna beech	8.03	1.44	1.36	1.40
	9	ナナカマド	Nanakamado mt. ash	7.85	1.37	1.47	1.42
	10	イタヤカエデ	Itaya maple	8.75	1.80	1.81	1.81
	11	アオダモ	Aodamo ash	7.95	1.46	1.56	1.51
		平均	Av.	7.71			1.76
ストーブ炭 Stove charcoal	12	アオトド	Aotodo fir	4.72	1.31	1.29	1.30
	13	ミズナラ	Mizunara oak	3.92	1.37	1.37	1.37
	14	ササ	Sasa	4.14	5.89	6.05	5.97
		平均	Av.	4.26			1.34
乾溜炭 Dry-distilled charcoal	15	アオトド	Aotodo fir	3.47	1.45	1.37	1.41
	16	ミズナラ	Mizunara oak	6.01	1.36	1.43	1.40
	17	ササ	Sasa	5.08	6.58	6.32	6.45
		平均	Av.	4.85			1.41
水和活性炭 Hydrated active carbon	18	アオトド	Aotodo fir	75.56	0.46	0.48	0.47
	19	ミズナラ	Mizunara oak	80.18	0.65	0.52	0.59
	20	ササ	Sasa	82.71	—	—	—
		平均	Av.	79.48			0.53

[註] ササの灰分は特異なため平均からのぞいた。

b) 黒炭の平均は 1.8% で白炭より小さく，最大 2.9% (No. 5 クヌギ)～最小 1.3% (No. 6 ミズナラ) である。

c) ストーブ炭と乾溜炭は 1.3～1.4% で黒炭よりも小さい。ササは木材にくらべて灰分が多いために調製した炭の灰分はとくに大きく 6% 前後である。そのために平均値からのぞいた。

d) 水和活性炭は可溶性の灰分がのぞかれるため，とくに小さく約 0.5% である。

V. 容　積　重

A. 實驗方法： 水排除法による北大式簡易容積比重測定器[14] を用いた。115°C 乾燥器で絶乾にした試料を desiccator 中で冷却後，秤量し (0.01 g まで)，ついで前記測定器中に入れて容積を測定し，算出した。

B. 結果： 第4表のようである。

a) 容積重は炭材の性質や炭化法と密接な關係をもち，0.94 (No. 1 カシ)～0.18 (No. 12 アオトドマツ) と大きな差を示すので，木炭の炭質鑑別の標準として便利である。

b) 炭化溫度の高い白炭はもつとも重く 0.8 内外，黒炭は 0.6 位，炭化溫度の低いストーブ炭，乾溜炭は 0.3 位にすぎない。

c) 容積重は原炭材の性質に大きく影響される。たとえば炭化がかなり進んでいるウリハダカエデ ($C'=95\%$) は比較的小さな値 (0.49) であり，雜炭として取扱われているヤチダモ (0.62) がナラと伯仲する性質をもつことが注目される。

VI. 比重と有孔率

A. 實驗方法： 比重は 50 cc 容の比重瓶を用いて測定した。使用液体は水である。粉末試料數 g をビーカーにとり，蒸溜水を加え砂浴上で 3 時間煮沸し，60時間靜置した。上澄液を decant してすて，沈澱部をよく攪拌して均一とし，それより 0.5～1 g を比重瓶中に移して蒸溜水を滿たし 15°C 水浴中に 30 分靜置した。栓をし，口より溢れ出る部分を濾紙でぬぐつて液面を比重瓶口に一致させ，さらに暫時，冷水中に浸漬して液面をさげ (室溫が高いため秤量中に水が膨脹して溢れ出るのを防ぐためである) よく外面をぬぐつて秤量し，その値を A とする。つぎに比重瓶中の炭末を重量既知の濾紙上に濾過し 115°C に乾燥し，炭末の絶乾量を B とする。水のみを滿した比重瓶の重量を測定して C とし，比重 S を次式により求めた。

$$S = \frac{B}{C+B-A}$$

有孔率はつぎのようにして計算した。見掛の容積を V，眞の容積を v，重量を G，容

積重を W, 比重を S, 有孔率を P とすれば,

$$V=\frac{G}{V},\quad S=\frac{G}{v}\qquad \therefore\ V=\frac{G}{W},\quad v=\frac{G}{S}$$

$$P=\frac{V-v}{V}\times 100=\left(1-\frac{v}{V}\right)\times 100=\left(1-\frac{\frac{G}{S}}{\frac{G}{W}}\right)\times 100=\left(1-\frac{W}{S}\right)\times 100\,(\%)$$

第4表　容積重・比重・有孔率

Table 4.　Volume weight, Specific gravity and Porosity

炭種 Kind of charcoal	No.	英名 English name	容積重 Volume weight					比重 Specific gravity			有孔率 Porosity
			I	II	III	IV	Av.	I	II	Av.	
	0	Graphite						2.272	2.291	2.282	
白炭 Shirozumi charcoal	1	Kashi oak	0.92	0.92	0.98	0.96	0.94	1.834	1.836	1.835	48.66
	2	Nara oak	0.84	0.84	0.85	0.90	0.86	1.762	1.736	1.749	51.06
	3	Kashi oak	0.82	0.83	0.83	—	0.82	1.884	1.891	1.888	56.36
	4	Urihada maple	0.47	0.47	0.50	0.53	0.49	1.887	1.875	1.881	73.84
		Av.					0.78			1.843	57.48
黒炭 Kurozumi charcoal	5	Kunugi oak	0.72	0.71	0.72	0.66	0.70	1.604	1.594	1.599	56.16
	6	Mizunara oak	0.57	0.63	0.64	0.58	0.60	1.500	1.516	1.508	60.01
	7	Yachidamo ash	0.60	0.64	0.60	0.63	0.62	1.696	1.691	1.694	63.52
	8	Buna beech	0.53	0.53	0.51	0.54	0.53	1.617	1.622	1.620	67.28
	9	Nanakamado mt. ash	0.45	0.45	0.45	—	0.45	1.637	1.647	1.642	72.66
	10	Itaya maple	0.58	0.60	0.57	0.58	0.58	1.709	1.694	1.702	65.86
	11	Aodamo ash	0.52	0.53	0.53	0.52	0.52	1.630	1.613	1.622	67.76
		Av.					0.57			1.627	64.75
ストーブ炭 Stove charcoal	12	Aotodo fir	0.17	0.18	0.18	—	0.18	1.432	1.437	1.435	87.53
	13	Mizunara oak	0.32	0.38	0.40	—	0.37	1.415	1.406	1.411	73.99
	14	Sasa	0.40	0.48	0.42	—	0.44	1.377	1.383	1.380	68.41
		Av.					0.33			1.409	76.64
乾溜炭 Dry-distilled charcoal	15	Aotodo fir	0.18	0.20			0.19	1.352	1.345	1.349	86.06
	16	Mizunara oak	0.39	0.43			0.41	1.427	1.387	1.407	71.14
	17	Sasa	0.37	0.31			0.34	1.448	1.452	1.450	76.34
		Av.					0.31			1.402	77.85
水和活性炭 Hydrated active carbon	18	Aotodo fir						1.573	1.580	1.577	
	19	Mizunara oak						1.641	1.631	1.636	
	20	Sasa						1.623	1.613	1.618	
		Av.								1.610	

B. 結果： 第4表のようである。

a) 比重の最大は 1.888 (No. 3 カシ) ～ 最小は 1.349 (No. 15 アオトドマツ) である。

b) 比重は炭化の進行につれて増大する。たとえば炭化の進行している No. 4 ウリハダカエデ ($C'^*=95\%$) は容積重は小さい (0.49) が比重は大きい値 (1.881) を示し，炭化のあまり進んでいない No. 5 クヌギ ($C'=90.5\%$) は容積重は比較的大きい (0.70) が比重は小さい (1.599)。

c) 水和活性炭は炭化があまり進んでいない ($C'=64.5\%$) のに，その比重の比較的大きい (1.610) ことが注目される。

d) 有孔率の最大は 87.53% (No. 12 アオトドマツ) ～ 最小は 48.66% (No. 1 カシ) である。

e) No. 4 ウリハダカエデは容積重が小さく，比重が大きいので當然かなり大きな有孔率 (73.84%) を示している。

VII. 炭素・水素・酸素

A. 實驗方法： 炭水素微量分析裝置[11,12,13] により絶乾試料を分析し，全体より灰分・炭素・水素を差引いたものを酸素とした。また絶乾無灰物にたいする炭素・水素・酸素の含量を計算し，これらを C′, H′, O′ としてあらわした。この炭素含有率により炭化の進行度を判定する方が一層よいと考えられるからである。なお炭素と水素の比率をも計算した。

B. 結果： 第5表のようである。

a) 炭素の最大は 95.09% [96.62%]* (No. 1 カシ) ～ 最小は 71.28% [72.30%] (No. 15 アオトドマツ) である。ただし水和活性炭は別とする。

b) 黒炭の炭素が No. 5 クヌギを除けば 92～93% [93.5～95%] と近接した炭化度であるのは注目される。

c) 水和活性炭の炭素は 64% 前後である。

d) 水素の最大は 3.60% (No. 15 アオトドマツ) ～ 最小は 0.57% (No. 1 カシ) である。白炭 (0.74%) より黒炭 (1.77%) が多く，ストーブ炭，乾溜炭 (2.98%) は更に多い。

e) 水和活性炭は炭化があまり進行していないわりに水素が少い (2.67%) のは，硫酸により脱水炭化されるためと思われる。

f) C/H 率は最大 167 (No. 1 カシ) ～ 最小 20 (No. 15 アオトドマツ) で，炭化の進むにつれて増大し，白炭 (131) 黒炭 (54) 乾溜炭 (27) の特徴を明確に示す點が注目に値する。

---

* C' [ ] 内は絶乾無灰物にたいする値で，以後このようにして示すことにする。

第5表　炭素・水素・酸素　　Table 5. Carbon, Hydrogen and Oxygen

炭種 Kind of charcoal	No.	英名 English name	炭素 Carbon % I	炭素 Carbon % II	炭素 Carbon % Av.	水素 Hydrogen % I	水素 Hydrogen % II	水素 Hydrogen % Av.	酸素 Oxygen %	C/H率 ratio	對・絶乾無灰物 % dry and ash-free basis C′	H′	O′
白炭 Shirozumi charcoal	1	Kashi oak	95.50	94.67	95.09	0.59	0.54	0.57	2.76	167	96.62	0.58	2.80
	2	Nara oak	94.28	94.76	94.52	0.72	0.86	0.79	2.99	120	96.15	0.80	3.04
	3	Kashi oak	92.06	92.02	92.04	0.51	0.86	0.69	3.53	133	95.62	0.72	3.67
	4	Urihada maple	94.24	93.36	93.80	0.69	1.09	0.89	3.81	105	95.23	0.90	3.87
		Av.			93.86			0.74	3.27	131	95.91	0.75	3.35
黒炭 Kurozumi charcoal	5	Kunugi oak	87.66	88.19	87.93	2.30	2.28	2.29	6.92	39	90.52	2.36	7.12
	6	Mizunara oak	91.81	92.49	92.15	1.50	2.30	1.90	4.63	49	93.38	1.93	4.69
	7	Yachidamo ash	92.43	92.76	92.60	1.61	1.71	1.66	3.72	56	94.51	1.69	3.80
	8	Buna beech	92.49	91.91	92.20	1.93	1.91	1.92	4.48	48	93.51	1.95	4.54
	9	Nanakamado mt. ash	93.45	92.49	92.97	1.41	1.92	1.67	3.94	56	94.31	1.69	4.00
	10	Itaya maple	93.46	93.16	93.31	1.36	1.45	1.41	3.47	66	95.03	1.44	3.53
	11	Aodamo ash	93.75	92.87	93.31	1.55	1.47	1.51	3.67	62	94.74	1.53	3.73
		Av.			92.07			1.77	4.40	54	93.71	1.80	4.49
ストーブ炭 Stove charcoal	12	Aotodo fir	89.21	88.55	88.88	2.98	2.61	2.80	7.02	32	90.05	2.84	7.11
	13	Mizunara oak	82.33	82.36	82.35	3.23	2.96	3.10	13.18	27	83.49	3.14	13.36
	14	Sasa	76.20	75.69	75.95	3.17	2.92	3.05	15.03	25	80.77	3.24	15.98
		Av.			82.39			2.98	11.74	28	84.77	3.07	12.15
乾溜炭 Dry-distilled charcoal	15	Aotodo fir	71.23	71.33	71.28	3.59	3.61	3.60	23.71	20	72.30	3.65	24.05
	16	Mizunara oak	88.34	89.22	88.78	2.56	2.75	2.66	7.16	33	90.04	2.70	7.26
	17	Sasa	76.97	76.41	76.69	2.56	2.81	2.69	14.17	29	81.98	2.88	15.15
		Av.			78.92			2.98	15.01	27	81.44	3.08	15.49
水和活性炭 Hydrated active carbon	18	Aotodo fir	63.82		63.82	2.86		2.86	33.32	22	64.12	2.87	33.48
	19	Mizunara oak	64.56		64.56	2.38		2.38	33.06	27	64.94	2.39	33.26
	20	Sasa	64.29		64.29	2.78		2.78	32.93	23			
		Av.			64.22			2.67	33.10	24	64.53	2.63	33.37

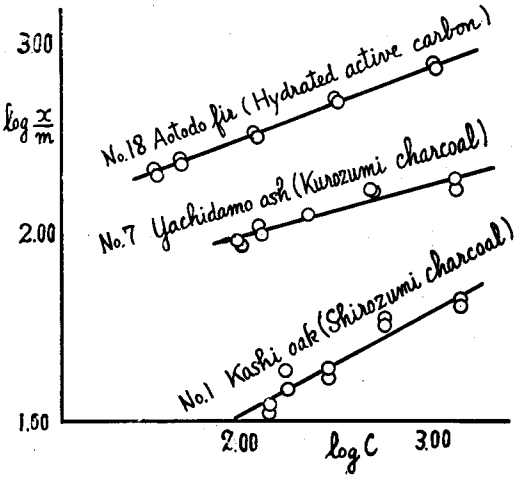
VIII. ヨード吸着

A. 實驗方法： 絶乾試料 0.1 g にそれぞれ $\frac{N}{100}$, $\frac{N}{75}$, $\frac{N}{50}$, $\frac{N}{25}$, $\frac{N}{10}$ づつのヨード，規定溶液（ヨードカリはヨードの約 1.5 倍量を用いた。）20 cc を加え，振盪機（振幅約 10 cm，振動數約 140 回/分）で 10 分振盪後，濾過，最初の濾液數 cc をすて，濾液をチオ硫酸ソーダ溶液で滴定して 1 g の炭末に吸着されるヨードの量と，その時の溶液の濃度 (mg/liter) を決定し，Freundlich の吸着公式 $\frac{x}{m}=kC^{\frac{1}{n}}$, $\log\frac{x}{m}=\log k+\frac{1}{n}\log C$（$x$ は吸着されたヨードの量，m は炭末の量，C は平衡濃度，k, $\frac{1}{n}$ は恒數）における $\log k$ と $1/n$ を最小自乘法により算出した。

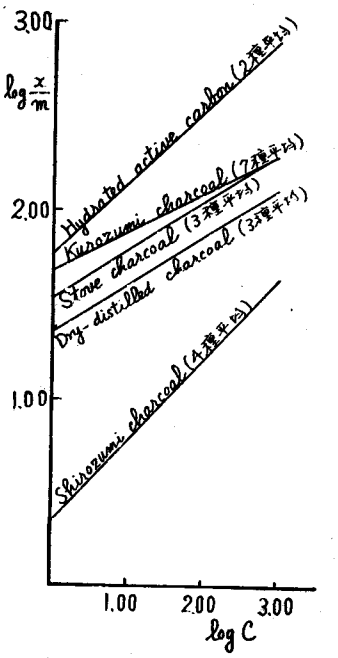
B. 結果： $\log k$ と $1/n$ を決定するときの例をかかげると，第 6 表 A, B と第 2 圖のようであり，またそれらの結果のすべては第 7 表と第 3 圖に示してある。平均値に $\log k$ は大きい方より，$1/n$ は小さい方より順位をつけると第 7 表の ( ) 内數字のようになる。

a) $\log k$ は最大 2.036 (No. 10 イタヤカエデ) ～ 最小 0.002 (No. 1 カシ) であり，$1/n$ は最大 0.529 (No. 1 カシ) ～ 最小 0.123 (No. 10 イタヤカエデ) である。

b) $\log k$ と $1/n$ の兩側につけた ( ) 内の數字をくらべてみると，同じ順序になる。これは $\log k$ の小さいものは $1/n$ が大きい。つまり第 3 圖の直角座標の縱軸を切つている高さの低いほど，上昇角度は大きい。さらに換言すれば，濃度の低いときの吸着量 (adsorptive capacity) の小さい炭ほど，濃度を高めるにつれて吸着量を增す割合 (adsorptive intensity) が大きい。



第 2 圖 ヨード吸着
Fig. 2 Iodine adsorption



第 3 圖 ヨード吸着
Fig. 3 Iodine adsorption

第6表 A　ヨード吸着の恒數の決定（例 I）
Table 6. A　Determination of iodine adsorptive constants. (Example I)

No. 1 カシ（白炭） Kashi oak (Shirozumi charcoal)

ヨード溶液の濃度 Concn. of I. solution		チオ硫酸ソーダの滴定數 Amount of $Na_2S_2O_3$ cc				平衡濃度 Equilibrium concn.		吸着されたヨードの量 Wt. of I. adsorbed			
		1	2	Av.	Conversion*	C mg	$\log C$	$\frac{x}{m}$ mg	$\log\frac{x}{m}$	$\log C\cdot\log\frac{x}{m}$	$(\log C)^2$
$\frac{1}{100}$ N	I	0.876	0.875	0.876		126	2.10	10.6	1.03	2.16	4.41
	II	0.880	0.862	0.871		125	2.10	12.0	1.08	2.27	4.41
$\frac{1}{75}$ N	I	1.075	1.085	1.080		155	2.19	14.6	1.16	2.54	4.80
	II	1.071	1.062	1.067		153	2.18	18.4	1.26	2.72	4.75
$\frac{1}{50}$ N	I	1.794	1.795	1.795		258	2.41	16.1	1.21	2.92	5.81
	II	1.786	1.790	1.788		257	2.41	18.1	1.26	3.04	5.81
$\frac{1}{25}$ N	I	0.617	0.622	0.620	3.528	506	2.70	33.5	1.53	4.13	7.29
	II	0.622	0.620	0.621	3.533	507	2.70	32.0	1.51	4.10	7.34
$\frac{1}{10}$ N	I	1.571	1.576	1.574	8.956	1285	3.11	40.0	1.60	4.98	9.67
	II	1.574	1.571	1.573	8.950	1284	3.11	41.7	1.62	5.04	9.67
計 Total Σ							25.02		13.26	33.90	63.96

$\frac{1}{100}\sim\frac{1}{50}$N は 0.0226N, $Na_2S_2O_3$ で，$\frac{1}{25}$ と $\frac{1}{10}$N は 0.1286N, $Na_2S_2O_3$ で滴定した。

* $\frac{1}{25}$ と $\frac{1}{10}$N のとき，0.0226N, $Na_2S_2O_3$ で滴定した場合に換算した。

Normal equation は
$$\begin{cases}\Sigma\log\frac{x}{m}-P\cdot\log k-\frac{1}{n}\Sigma\log C=0\\ \Sigma\log C\cdot\log\frac{x}{m}-\log k\,\Sigma\log C-\frac{1}{n}\Sigma(\log C)^2=0\end{cases}$$
ただし P=測定回數

$$\therefore\begin{cases}13.26-10\log k-25.02\frac{1}{n}=0\\ 33.90-25.02\log k-63.96\frac{1}{n}=0\end{cases}$$
これをとくと
$$\begin{cases}\log k=0.002\\ \frac{1}{n}=0.529\end{cases}$$

第6表 B　（例 II）
Table 6. B　(Example II)

Concn. of iodine solution		No. 7 Yachidamo ash (Kurozumi charcoal)				No. 18 Aotodo fir (Hydrated active carbon)			
		$\log C$	$\log\frac{x}{m}$	$\log C\cdot\log\frac{x}{m}$	$(\log C)^2$	$\log C$	$\log\frac{x}{m}$	$\log C\cdot\log\frac{x}{m}$	$(\log C)^2$
$\frac{1}{100}$ N	I	1.95	1.93	3.76	3.80	1.48	2.31	3.42	2.19
	II	1.94	1.94	3.76	3.76	1.51	2.30	3.47	2.28
$\frac{1}{75}$ N	I	2.06	1.98	4.08	4.24	1.63	2.38	3.88	2.66
	II	2.05	2.01	4.12	4.20	1.64	2.37	3.89	2.69
$\frac{1}{50}$ N	I	2.31	2.09	4.83	5.34	2.01	2.51	5.05	4.04
	II	2.31	2.09	4.83	5.34	2.03	2.50	5.08	4.12
$\frac{1}{25}$ N	I	2.65	2.21	5.86	7.02	2.46	2.68	6.59	6.05
	II	2.64	2.21	5.83	6.97	2.44	2.69	6.56	5.95
$\frac{1}{10}$ N	I	3.08	2.27	6.99	9.49	2.98	2.85	8.49	8.88
	II	3.09	2.21	6.83	9.55	2.97	2.86	8.49	8.82
total Σ		24.08	20.94	50.89	59.71	21.15	25.45	54.92	47.68

第7表　ヨード吸着における FREUNDLICH の公式の恒数
Table 7. Constants of FREUNDLICH equation in iodine adsorption

炭種 Kind of charcoal	No.	和名 Japanese name	英名 English name	log k	Av.	$\frac{1}{n}$	Av.
白炭 Shirozumi charcoal	1	カシ	Kashi oak	0.002	0.337 (4)	0.529	0.432 (4)
	2	ナラ	Nara oak	0.681		0.333	
	3	カシ	Kashi oak	0.586		0.331	
	4	ウリハダカエデ	Urihada maple	0.077		0.536	
黒炭 Kurozumi charcoal	5	クヌギ	Kunugi oak	1.268	1.678 (1)	0.214	0.204 (1)
	6	ミズナラ	Mizunara oak	1.590		0.225	
	7	ヤチダモ	Yachidamo ash	1.439		0.272	
	8	ブナ	Buna beech	1.828		0.211	
	9	ナナカマド	Nanakamado mt. ash	1.681		0.236	
	10	イタヤカエデ	Itaya maple	2.036		0.123	
	11	アオダモ	Aodamo ash	1.903		0.149	
ストーブ炭 Stove charcoal	12	アオトド	Aotodo fir	1.417	1.540 (2)	0.266	0.239 (2)
	13	ミズナラ	Mizunara oak	1.732		0.189	
	14	ササ	Sasa	1.472		0.261	
乾溜炭 Dry-distilled charcoal	15	アオトド	Aotodo fir	0.982	1.354 (3)	0.298	0.254 (3)
	16	ミズナラ	Mizunara oak	1.718		0.180	
	17	ササ	Sasa	1.361		0.284	
水和活性炭 Hydrated active carbon	18	アオトド	Aotodo fir	1.765	1.776	0.369	0.366
	19	ミズナラ	Mizunara oak	1.786		0.363	

c) 白炭は黒炭にくらべて log k が小さく，$1/n$ が大きく，かなりはつきりした相違がみられる。

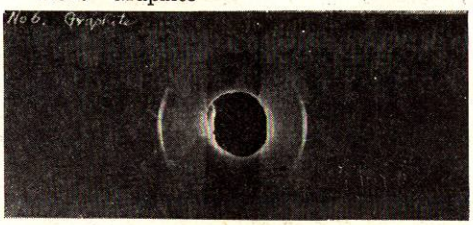
d) ストーブ炭と乾溜炭は似た性質をもち（ヨード吸着のみでなく，ほかの性質もほとんど同様である），それらの log k と $1/n$ は白炭と黒炭との中間の値であり，むしろ黒炭に近かつた。

e) 水和活性炭の吸着性は，ほかの炭種とことなり，log k と $1/n$ の両方とも大きく，活性炭としての特徴をあらわしている。

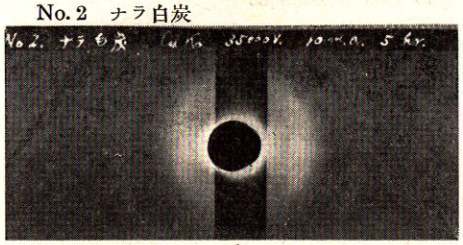
IX. X 線 試 験

A. 實驗方法： DEBYE-SCHERRER 法[16] によつた。試料としては各グループに共通の樹種ナラよりの炭化物を5種 (No. 2, No. 6, No. 13, No. 16, No. 19)，また比較のため白炭 No. 3 カシ，黒炭 No. 11 アオダモと石墨 (Graphite 1種) 計8種を用いた。これら試料を，

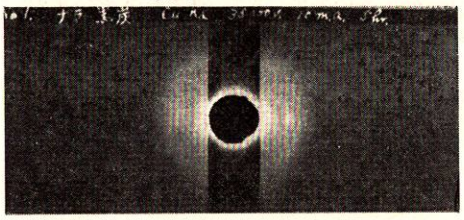
No. 0 Graphite



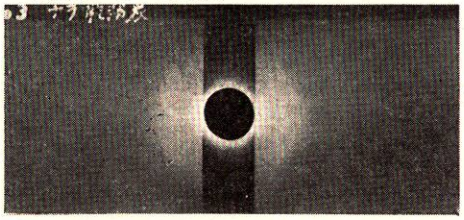
No. 2 ナラ白炭



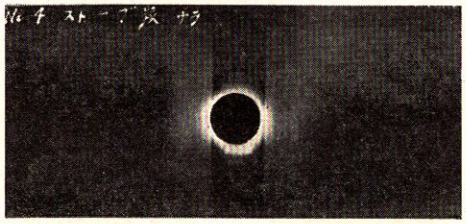
No. 6 ナラ黒炭



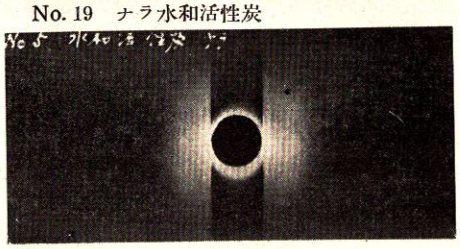
No. 16 ナラ乾溜炭



No. 13 ナラ ストーブ炭



No. 19 ナラ水和活性炭



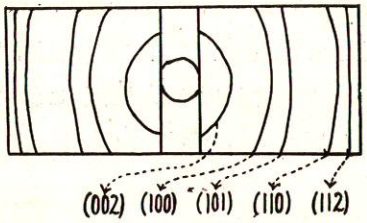
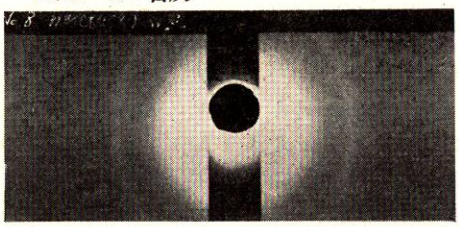
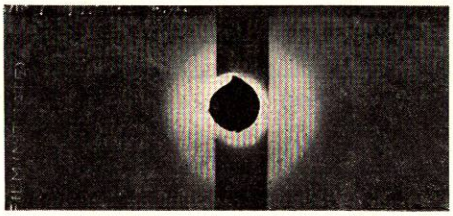


Fig. 4 石墨 Graphite 模式圖

No. 3 カシ白炭



No. 11 アオダモ黒炭



第5圖 木材炭化物X線圖

Fig. 5 X-ray powedr photographs of carbonized substances

メノー乳鉢でさらによく磨碎し，Collodion で絹絲にまぶしつけて約 1 mm の太さとした。撮影條件はつぎの通りである。

使用X線	:	銅の特性線 (CuKα)
電　壓	:	35 kv
電流の强さ	:	10 mA
露出時間	:	5 hr
カメラの半徑	:	30.02 mm

B. 結果： 第8表と第4, 第5圖のようである。

炭化の進むにつれて，水和活性炭，ストーブ炭，乾溜炭，黒炭，白炭の順に構造はだんだん發達して(100)面が次第にあらわれ，はつきりとしてゆくのがみとめられる。白炭 No. 3 カシ (C' = 95.62%) は 1.2Å 附近 (これは Graphite の (110) 面に相當する) にも明瞭に Band があらわれていて，發達した構造を示していた。

第 8 表　炭化物の構造
Table 8.　Structure of carbonized substances

炭　種 Kind of charcoal	No.	英　名 English name	炭素含有率% C	炭素含有率% C'	面指數と面間隔* Indices and Spacings (002) 3.35Å	(100) 2.12Å	(101) 2.03Å	(110) 1.24Å	(112) 1.16Å
Graphite	0	Graphite	−	−	+++++++	+++++	++	++	++
Shirozumi charcoal	3	Kashi oak	92.04	95.62	+++++	++++		+	
Shirozumi charcoal	2	Nara oak	94.52	96.15	++++	+++			
Kurozumi charcoal	11	Aodamo ash	93.31	94.74	++++	++			
Kurozumi charcoal	6	Nara oak	92.15	93.38	+++	+			
Dry-distilled charcoal	16	Nara oak	88.78	90.04	++	+			
Stove charcoal	13	Nara oak	82.35	83.49	+				
Hydrated active carbon	19	Nara oak	64.56	64.94	++				

* この面間隔は筆者らが上にかかげた Graphite の X 線圖より計算したもので，HULL[17] および HANAWALT[18,19] などの發表したものと近似している。

X. 結　　言

各グループ毎の諸性質の平均値をふたたびかかげると第 9 表と第 6 圖のようになる。これによると炭化はおおむね水和活性炭，乾溜炭，ストーブ炭，黒炭，白炭の順に進んでいる。いま特殊の水和活性炭を除いて殘りの 4 グループの性質をみると，炭化の進むにつれて，水分，容積重，比重，炭素含有率，C/H 率は增大し，X 線試驗による構造は次第に發達してゆくが，有孔率，水素含有率は逆に減少する。比重と C/H 率は原料材の種類による影響が少く，主として炭化の程度に支配されるから白炭，黒炭，乾溜炭の區別に役立つ。Freundlich の吸着公式の恒數 $\log k$ は增大してゆくが黒炭と白炭の境で激減し，$1/n$ は逆に減少してゆくが黒炭と白炭の境で急增する。この恒數の大きな相違により白炭と黒炭とは本質的に異なるものであることが考えられる。この特性はかつて福山の發表した傾向と[15]もよく一致し，白炭と黒炭との性質の區別に最も有力な科學的根據を與えるものと認められる。

第 9 表　炭化物の諸性質の平均値
Table 9.　Properties of carbonized substances (Average value)

性　質 Property	白　炭 Shirozumi charcoal	黒　炭 Kurozumi charcoal	ストーブ炭 Stove charcoal	乾溜炭 Dry-distilled charcoal	水和活性炭 Hydrated active carbon
水分　Moisture　%	10.28	7.71	4.26	4.85	79.48
灰分　Ash　%	2.13	1.76	1.34	1.41	0.53
容積重 Volume weight	0.78	0.57	0.33	0.31	—
比重　Specific gravity	1.843	1.627	1.409	1.402	1.610
有孔率 Porosity　%	57.48	64.75	76.64	77.85	—
炭素　Carbon　C %	93.86	92.07	82.39	78.92	64.22
炭素　Carbon　C′ %	95.91	93.71	84.77	81.44	64.53
水素　Hydrogen　H %	0.74	1.77	2.98	2.98	2.67
酸素　Oxygen　O %	3.27	4.40	11.74	15.01	33.10
C/H 率 ratio	131	54	28	27	24
ヨード吸着 I. adsorption　log k	0.337	1.678	1.540	1.354	1.776
ヨード吸着 I. adsorption　$1/n$	0.432	0.204	0.239	0.254	0.366

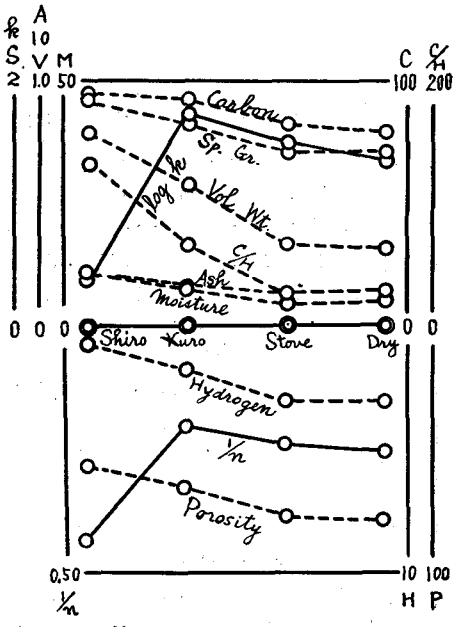
XI. 摘　　要

いろいろな方法でつくられた木材炭化物(白炭，黒炭，ストーブ炭，乾溜炭，水和活性炭)の諸性質のうち，水分，灰分，容積重，比重，炭水素，ヨード吸着の測定とX線による構造の比較試験を行い次の結果を得た。

1)　炭化度は主として炭化溫度に關係し白炭が最高で，黒炭，ストーブ炭，乾溜炭，水和活性炭の順に低下する。

2)　水分は 3.47～10.66% で炭化の進むにつれて増大する。

3)　灰分は 1.30～3.74% (木材からの場合)で，ササからの炭はとくに大きく 約6% である。主として原料材の灰分の多少に左右され，又炭化度と共に増大する。



第 6 圖　各性質間の關係
Fig. 6　Relationship of the properties

4)　容積重は 0.18～0.94 で原料材の容積重に正比例して著しく影響されるが，又炭化の進むと共に増大する。北海道産ヤチダモ黒炭は，比重そのほかの諸性質からみて，雜炭よりはむしろナラ，イタヤ炭の部類に屬させるのがよいと思われる。

5)　比重は 1.349～1.888 である。主に炭化度に支配される。

6) 有孔率は 48.66～87.53% である。容積重，比重と逆比例的關係にある。

7) 炭素は 71.28～95.09% (對・絶乾物)，72.30～96.62% (對・絶乾無灰物) で，水和活性炭の炭素は約 64% であり，主に炭化溫度に影響される。

8) 水素は 0.6～3.7% である。炭化度と逆比例的關係にあり，白炭 1% 內外に對して乾溜炭は 3% 位である。

9) C/H 率は 20～167 で炭化の進むにつれて增大し，炭種の識別上重要である。

10) ヨード吸着の試驗を行い，Freundlich の吸着公式の $\log k$ と $1/n$ を決定した。白炭の平均値，$\log k=0.337$，$1/n=0.432$ にたいし，黑炭の平均値は $\log k=1.678$，$1/n=0.204$ で，かなりはつきりした相違がみられ，黑炭と白炭の性質の差異を示す有力なる基準を與える。ストーブ炭と乾溜炭はこの中間で，むしろ黑炭に近かつた。水和活性炭は $\log k$ も $1/n$ もともに大きく活性炭としての特徵をあらわしている。

11) X 線による構造の試驗の結果，炭化の進むにつれて構造が次第に明確になつてゆくのがみられる。

XII. 文　　献

1) 三村鐘三郎 (MIMURA, S.): 日本產炭がま及炭質に關する研究. 林業試驗場報告, No. 9, 107 (1911).

2) 三浦伊八郎・內藤三夫 (MIURA, I. and NAITO, K.): 我國暖溫帶產濶葉樹材の木炭の性質について. 日本林學會誌, 18, 987 (1936).

3) 西田屹二・高木德一・深水德一: 木炭の性質に關する研究, 特に組成分, 發熱量, 比重, 容積重等の關係に就て. 林學會雜誌, 11, 1 (1929).

NISHIDA, K., TAKAGI, T. und FUKAMIZU, T.: Untersuchung über die Eigenschaften der Holzkohlen, besondere Beziehungen über die Zusammensetzung, die Verbrennungswärme, das spezifische- und Volum-Gewicht.

4) 高橋　明 (TAKAHASHI, A.): 二, 三濶葉樹の炭化率及び所產木炭の容積比重竝に發熱量に就て. 日本林學會誌, 26, 100 (1944).

5) ASAHARA, G.: On the nature of Graphite and amorphous carbon. Sci. Pap. I.P.C.R. 1, 23 (1923).

6) 大島義淸・福田義民 (OSHIMA, Y. and FUKUDA, Y.): 骸炭及木炭に關する研究, (第四報) 骸炭及び木炭の炭素について. 工業化學雜誌, 32, 687 (1929).

7) 赤松秀雄 (AKAMATSU, H.): 無晶形炭素の研究. 化學の領域, 1, 8 (1947).

8) 鮫島實三郎・赤松秀雄・井上勝也・川村靜一・松浦良平・濱田博・田丸謙二 (SAMEJIMA, Z., AKAMATSU, H., INOUE, K., KAWAMURA, S., MATSUURA, R., HAMADA, H. and TAMARU, K.): カーボンブラックの研究. 鮫島實三郎編; 現代膠質學の展望, 第一集, 249, 東京 (1948).

9) 岸本定吉・內藤三夫・河野研一: 木炭の研究, (第二報) 精煉度に依る木炭性質の差異について. 日本林學會誌, 34, 251 (1952).

KISHIMOTO, S., NAITO, K. and KONO K.: Studies on charcoal (II), Effect of refining on the properties of charcoal.

10) 水野滋・加藤與五郎 (MIZUNO, S. and KATO, Y.): 活性炭に關する研究. 工化, 46, 961 (1943).

11) PREGL, F.: Quantitative organic microanalysis (1930).
12) 落合英二・津田恭介 (OCHIAI, E. and TSUDA, K.): 有機微量小量分析法. 南山堂, 東京 (1948).
13) 田村國四郎 (TAMURA, K.): 微量分析, 化學實驗學基本操作篇 I. 河出書房, 東京 (1940).
14) 渡邊磯治 (WATANABE, I.): 北大式簡易木炭容積比重測定器について. 林學會雜誌, 19, 926 (1934).
15) 福山伍郎 (FUKUYAMA, G.): 木炭の性質に關する研究. 札幌農林學會報, 19, 315 (1928).
16) 吉田卯三郎・田中憲三 (YOSHIDA, U. and TANAKA, K.): X線結晶學. 三省堂, 東京 (1943).
17) HULL, A. W.: A new method of X-ray crystal analysis. Physical Review, 10, 693 (1917).
18) HANAWALT, J. D., 久保輝一郎譯 (HANAWALT, J. D. and KUBO, K.): X線廻折による化學分析法. 修教社, 東京, 138 (1947).
19) HANAWALT, J. D., RINN, H. W. and FREVEL, L. K.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 10, 457 (1938).
20) 三浦伊八郎: 薪炭學考料 246 共立出版株式會社 東京 (1943)

XIII. Summary

Studies were made on some properties (moisture content, ash content, volume weight, specific gravity, carbon and hydrogen content, iodine adsorption and X-ray examination of structure) of various carbonized substances (shirozumi charcoal, kurozumi charcoal, stove charcoal, dry-distilled charcoal and hydrated active carbon).

1) The temperature of carbonization effects chiefly on the carbonization degree : shirozumi charcoal is the highest, and kurozumi, stove, dry-distilled charcoal and hydrated active carbon follow successively.

2) The moisture content varies from 3.47 to 10.66 per cent and this increases with the progress of carbonization.

3) The ash content varies from 1.30 to 3.74 per cent but only that of the charcoal from sasa is 6 per cent, which is especially high.

4) The volume weight, which varies with the raw materials, ranges from 0.18 to 0.94.

5) The specific gravity varies from 1.349 to 1.888.

6) The porosity varies from 48.66 to 87.53 per cent.

7) The carbon content varies from 71.28 to 95.09 per cent (dry basis), from 72.30 to 96.62 per cent (dry and ash-free basis).

8) The hydrogen content varies from 0.6 to 3.7 per cent.

9) The C/H ratio varies from 20 to 167, and this makes an increase with the progress of carbonization. It is important to discriminate the kind of charcoal.

10) The constants, $\log k$ and $1/n$ in the Freundlich adsorption equation were determined by the adsorptive examination of iodine. Shirozumi charcoal differs from kurozumi charcoal, in being less in its $\log k$ and more in its $1/n$. The constants of stove charcoal and dry-distilled one lie in the range between them, rather closely to kurozumi charcoal. In the hydrated active carbon it is the most characteristic that constants, $\log k$ and $1/n$, are higher than others.

11) As the result of X-ray examination of structure, it was observed that the more carbonization progresses the more clear the structure becomes.