



Title	木材炭化温度と生成物(続)
Author(s)	里中, 聖一; SATONAKA, Seiichi
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 20(1), 257-277
Issue Date	1959-07
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/20778
Type	departmental bulletin paper
File Information	20(1)_P257-277.pdf



木材炭化温度と生成物 (続)

里 中 聖 一

Wood Carbonization Temperature and the Products (Continued)

By

Seiichi SATONAKA

目 次

序 言	257
実験方法と結果	258
1. 水蒸気吸着	258
2. 熱 量	261
3. 湿式酸化	263
4. X線試験	269
摘 要	272
文 献	274
Summary	276

序 言

木材がどのような理化学的変化をして木炭になるかという基礎的な問題をあきらかにするために前報¹⁾において、絶乾ミズナラ (*Quercus crispula* BL.) 木材片を電気炉中で炭化して1100°Cまで100°Cきざみの木炭をつくり、その収量および性質(容積重、灰分、炭素、水素、ヨード吸着力)、収縮率、溜出液の収量、ガスの発生量と組成などが炭化温度とともに、どのように変化するかを追究した。

この報告ではそれら木炭の性質をさらに深くほりさげる目的をもつて、水蒸気吸着、熱量、湿式酸化法による反応性、X線試験による結晶構造が炭化温度の上昇につれて、どのように変化するかを追究した。なお、本報告中の湿式酸化とX線試験の項の概要は第65回日本林学会大会²⁾において発表した。

湿式酸化の実験を担当した和田正三農学士に感謝する。研究費の一部は文部省助成研究費によつた。

実験方法と結果

1. 水蒸気吸着

三浦・西田¹⁵⁾はカマ出し直後のクヌギ、ナラ、クリ、エゴノキ、ハンノキ、およびネムノキの木炭片を冬期(1月)比較的乾燥している天秤室内に放置して吸湿状況を観察した。その結果1昼夜で4.5~5.5%の水蒸気を吸着して、おおむね飽和に達し、そののちは空気湿度によつて増減すると報告した。

岡沢²²⁾は16種の木材を小型電気炉中で、300°、500°、700°Cに1時間加熱して木炭をつくり、それら粉末(75メッシュ通過)を約2gずつとり、25°C恒温槽中にあるデシケーター中に8時間入れた。デシケーターの底には水を入れてある。その結果、ナラ、サクラ、エゾマツなど13種は炭化温度の上昇するにつれて、水蒸気吸収量はおおくなるが、マツとベイツガの場合500°Cで炭化した木炭の方が300°Cで炭化した木炭よりも吸収量はすくなく、ヒメコマツの場合300°Cと500°Cで炭化した両木炭の水蒸気吸収量は同じであつた。

賀田¹⁴⁾は樹齢10年前後のサクラ(径7.5cm)、カエデ(径6.0cm)を用いて、ルツボ中で300°Cから1100°Cまで100°Cきざみの木炭をつくり、60メッシュを通過した木炭サンプル1gを空中に静置して吸湿試験をおこなつた。その結果、原材料の吸湿水分は12~13%であるが、炭化温度300~400°Cのときの水分は7~8%に減じ、そののち炭化温度の上昇につれて、吸湿水分は増大し、1100°Cで炭化した木炭は14~15%の水分を吸着すると報告した。

A) 実験方法

小型試験管中に貯えてあるミズナラ(*Quercus crispula* BL.)木炭試料の水分を測定したのち、0.1g相当量を算出し、小型秤量瓶(フタを除いた容器の大きさは、径3cm×高さ4cm)に0.1g相当量を正確に採取し、秤量ビンの底に一様にうすくひろげた。これをJIS規格²¹⁾にしたがつて、銅製の内箱を入れた電気乾燥器中で、105~110°Cで1時間乾燥し、デシケーター中で室温まで冷却後秤量した。そのときの絶乾重量は最低で0.0996g、最大は0.1008gであつた。これらの秤量ビンのフタをあげ、23.3°C(23.2~23.5°C)のフラン器の中においてあるデシケーター(このデシケーターの下部には飽和食塩水を入れてある)の中に入れた。デシケーターのフタがずれないように3カ所を絶縁ブラックテープでおさえた。30分間このように水蒸気吸着をおこなつたのち、秤量ビンをとりだしてフタをよくしめ、化学天秤(島津製LIBROR)のそばに20分間、静置したのち秤量した。つづいてまゑと同様に秤量ビンのフタをあけてフラン器中のデシケーター中に1時間静置して、水蒸気吸着をおこなつた。したがつて、このときは最初からみると1.5時間、吸着をおこなつたことになる。つぎは2時間、4時間、8時間、16時間と、順次に吸着の時間を倍増しにし

て測定していった。測定回数は6回であるから、はじめから最後まで吸着時間は31.5時間になる。

実験は各温度段階別のサンプルについて2個ずつおこなったが、200°Cに加熱してつくったサンプルのみは試料不足のため1個だけ試験をおこなった。

B) 結 果

第1～第2表、第1～第4図にかかげたが、図中の横軸は作図の便宜上、測定をおこなった時期を等間隔に配列した。

第1表 ミズナラ木炭の水蒸気吸着と炭化温度の関係

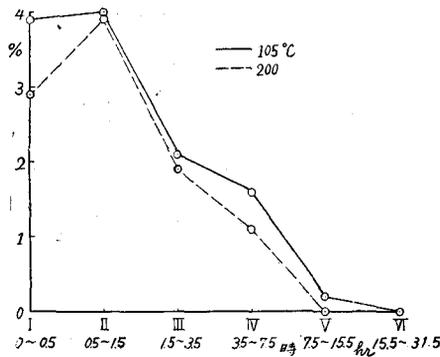
Table 1. Adsorption of water vapour on oak (*Quercus crispula* Bl.) charcoals carbonized at various temperatures %

炭化温度 Carbonization temperature °C	吸着時間 (時) Time (hour)						計 Total
	0~0.5 I	0.5~1.5 II	1.5~3.5 III	3.5~7.5 IV	7.5~15.5 V	15.5~31.5 VI	
105	3.9	4.0	2.1	1.6	0.2	0.1	11.7
200	2.9	3.9	1.9	1.1	0	0	9.8
300	3.5	2.1	0.5	0.6	0.1	0.1	6.5
400	4.4	2.7	0.5	0.4	0.2	0.1	7.7
500	4.4	2.5	0.2	0.2	0.2	0.1	7.0
600	3.8	2.8	0.4	0.2	0.1	0.1	7.0
700	4.1	3.8	0.5	0.2	0.2	0.1	8.3
800	3.9	4.7	1.3	0.3	0.2	0.2	9.8
900	4.2	4.9	1.9	0.2	0.2	0.3	10.7
1030	3.9	4.9	2.7	0.1	0.2	0.3	11.1
1100	3.5	4.0	3.5	0.9	0.2	0	12.1

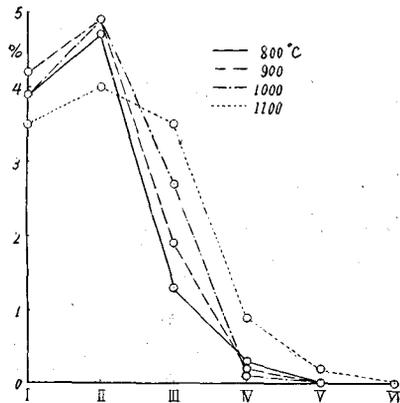
第2表 木炭の水蒸気吸着と炭化温度の関係 (積算)

Table 2. Adsorption of water vapour on charcoals carbonized at various temperatures (accumulated) %

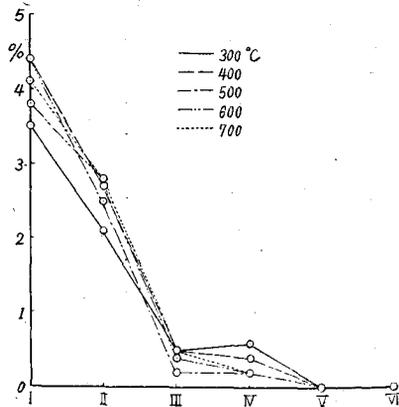
炭化温度 Carbonization temperature °C	吸着時間 Time (hour)						吸湿後の試料を 100としたときの値 On basis of sample adsorbed water vapour.
	0.5	1.5	3.5	7.5	15.5	31.5	
105	3.9	7.9	10.0	11.6	11.8	11.7	10.5
200	2.9	6.8	8.7	9.8	9.8	9.8	8.9
300	3.5	5.6	6.1	6.7	6.6	6.5	6.1
400	4.4	7.1	7.6	8.0	7.8	7.7	7.1
500	4.4	6.9	7.1	7.3	7.1	7.0	6.5
600	3.8	6.6	7.0	7.2	7.1	7.0	6.5
700	4.1	7.9	8.4	8.6	8.4	8.3	7.7
800	3.9	8.6	9.9	10.2	10.0	9.8	8.9
900	4.2	9.1	11.0	11.2	11.0	10.7	9.7
1000	3.9	8.8	11.5	11.6	11.4	11.1	10.0
1100	3.5	7.5	11.0	11.9	12.1	12.1	10.8



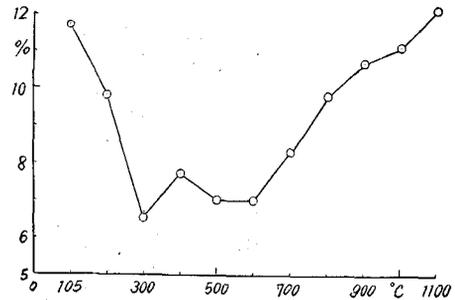
第1図 水蒸気吸着 “a”グループ
Fig. 1. Process of adsorption of water vapour. “a”group



第3図 水蒸気吸着 “c”グループ
Fig. 3. Process of adsorption of water vapour. “c”group



第2図 水蒸気吸着 “b”グループ
Fig. 2. Process of adsorption of water vapour. “b”group



第4図 木炭の水蒸気吸着と炭化温度の関係
Fig. 4. Adsorption of water vapour on charcoals carbonized at various temperatures.

第1表から水蒸気を吸着してゆく様子を見ると、3つのグループに分けることができる。

a) 105°Cと200°Cに加熱した木粉 第2回目(0.5~1.5時間)に最大量の吸着を示す。

b) 300~700°Cで炭化した木炭 最初の吸着(0~0.5時間)のときに最大の吸着量を示し、そのち急速に減少する。

c) 800~1100°Cで炭化した木炭 第2回目(0.5~1.5時間)に最大の吸着量を示し“a”グループと似た傾向を示す。とくに1100°Cで炭化した炭は第3回目(1.5~3.5時間)にもかなりの量(3.5%)を吸着する。

炭化温度の上昇につれてそれら木炭に吸着された水蒸気の全量を見ると、105°Cの木

粉は絶乾木粉に対して 11.7% の水分を吸着し、200°C に加熱した木粉は約 2% 減少して 9.8% を吸着する。さらに 300°C で炭化した木炭はわずか 6.5% を吸着するのみで、最低の値となる。400°C で炭化した木炭はやや上昇して 7.7% を吸着するが、500°C で炭化したものはふたたび減少して 7.0% を吸着する。600°C で炭化した木炭は 500°C で炭化したときとおなじく 7.0% を吸着し、そののち炭化温度の上昇とともに次第に吸着量が多くなる。すなわち 700°C の木炭は 8.3%、800°C は 9.8%、900°C で 10% ラインを突破して 10.7% を吸着し、1000°C で 11.1%、1100°C で 12.1% という最大の水蒸気量を吸着する。

ただし、いまのべた値は木炭の絶乾量を 100 とした値であるから、これから換算した吸湿木炭の重量を 100 としたときの値を、第 2 表の一番右側の欄にかかげた。これらの値を日本産白炭の水分²⁵⁾ の平均値 10.1%、同じく黒炭の水分の平均値 7.2% とくらべてみると、日本の白炭は 1000°C でやいたナラの木炭の 10.0% とほとんどおなじであり、日本の黒炭の 7.2% は 600°C でやいたナラ木炭の 6.5% と 700°C でやいた 7.7% の中間に位する。なお、日本の木炭は一応 500°C 以上でやいたと考えられるから、炭素の含有率と水分とは密接な関係にあると思われる。ただし他の条件、たとえば樹種の異なつた場合などについてはまだ今後の問題であろう。

賀田¹⁴⁾ はカエデからつくつた木炭は 300°C で炭化したとき 7.73% の吸湿量を示し、400°C で炭化したときは 7.93%、500°C で炭化したときは 7.85%、そののち炭化温度の上昇とともに増大するとし、400°C で炭化した場合、吸湿量はやや増大することを報告しているが、この傾向は筆者の結果とまったく一致する。

2. 熱 量

DUPONT⁸⁾ はフランスカイガンショウを 275~545°C に加熱して、できた木炭の元素分析と熱量の測定をおこなつた。その結果、原木材の熱量 4730 cal は炭化温度の上昇につれて次第に大きくなり、515°C で 8272 cal の最大値(このときの炭素含有率は 88.4%)となりそののち 545°C で炭化した木炭は 8250 cal となつて、熱量はやや減少するとした。

栗山¹⁷⁾ はコナラを 205°, 272°, 310°, 400°, 500°, 600°, 700°, 1000°C の各温度に加熱して木炭をつくり、その熱量を測定して、500°C で炭化した木炭が最大の熱量を有すると報告した。

A) 実験方法

木炭約 0.3~0.4 g を 105~110°C の電気乾燥器で 1 時間乾燥したのち、冷却秤量して絶乾重量をもとめ薬包紙につつんだ。薬包紙はあらかじめ天秤のかたわらに一夜静置して風乾重量を求め、このうち 2 枚をとつて水分を定量し、薬包紙の熱量は絶乾 1g あたり 4160 cal であつたから、これから薬包紙 1 枚ごとの熱量を算出した。つぎに BERTHELOT-MAHLER

式のポンプカロリメーターを用いて JIS. M 8802²¹⁾ によつて発熱量の測定をおこなつた。測定は 20°C の恒温室で行い、試料が少量のため内筒水は 19.5°C、外筒水は 20.5°C を規準とした。ニッケルの点火線を用いたがその燃焼部分の熱補正と REGNAULT-PFAUNDLER の式による熱出入の補正をおこなつた。

B) 結 果

第3表と第5図のようである。

第3表 木炭の熱量と炭化温度の関係

Table 3. Calorific value of charcoals carbonized at various temperatures.

炭化温度 Carbonization temperature °C	熱 量 Calorific value, calories	木炭の収量 ¹¹⁾ Yield of charcoal (%)	1gの木材から生ずる木炭の熱量 Calorific value of charcoal produced from 1g of wood, calories (B)	熱量の残存率 Ratio $\frac{B}{A} \times 100$ (%)	木炭の炭素含有率 ¹¹⁾ Carbon content of charcoal (%)
105	4,630 ^{A)}	100	4,630	100	48.86
300	5,390	66.5	3,580	77	55.79
400	6,650	34.0	2,260	49	71.81
500	7,510	29.5	2,220	48	80.66
600	8,010	27.7	2,220	48	89.12
700	7,890	25.8	2,040	44	92.06
800	7,770	25.6	1,990	43	93.51
900	7,600	25.1	1,910	41	94.39
1000	7,640	25.1	1,920	41	94.77
1100	7,630	24.7	1,880	41	96.18

これによると 4630 cal の木材は 300°C で炭化することによつて 760 cal の熱量をまして 5390 cal となり、さらに 400°C で炭化すると一挙に 1260 cal の熱量をまして 6650 cal となる。500°C で炭化した場合は 860 cal をまして 7510 cal となり、600°C で炭化した木炭は 8000 cal をこして 8010 cal の最大値となる。そのうち発熱量はわずかずつ減少してゆく。すなわち、700°C で炭化した木炭は 7890 cal と 120 cal ほど減少し、800°C で炭化した木炭は 7770 cal となつて、おなじく 120 cal 減少する。900°C 以上で炭化した木炭は 7600 cal 台となる。

結局、木材は加熱すると、熱量は急速に増大して 600°C で最大値の 8010 cal を示し、そのうち次第にわずかずつ減少してゆくという傾向を示す。

これらの数値に木炭の収率を乗じて、1g の木材から生ずる木炭の熱量を算出し、さらに木材のもつている熱量の何%が木炭に残つたかという熱量の残存率を計算した。これによると 4630 cal の木材 1g を 300°C で炭化した場合、23% の熱量を損失して、3580 cal となり、400°C で炭化した場合は急速に減少して、2260 cal となり、もとの木材中の約半分

の51%を失ったことになる。そのうち500°C, 600°Cで炭化した場合はあまり熱量の損失はないが、700°Cに加熱した時にかなり大きく4%ほど熱量を損失して熱量の残存率は44%となる。これはこのさいにかなり大量の水素ガスが消失する¹³⁾ことと密接な関連があると考えられる。そのうち、しだいに減少して900°Cでは熱量残存率は41%となり、1100°Cまであまり変化はない。結局、900°C以上で炭化した場合には約60%損失したことがわかる。

熱量が最大値8010 calを示したときの炭素の含有率は第3表のように89.12%であるが、これはDUPONT⁸⁾の報告の88.4%とかなり近似した値を示している。DUPONT⁸⁾と栗山¹⁷⁾は500°C附近で

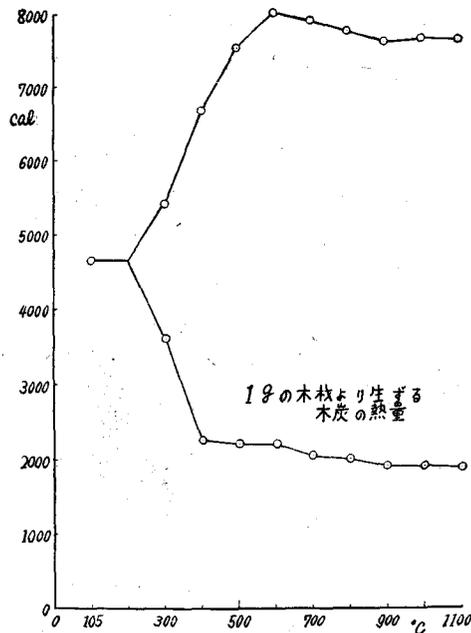
炭化した木炭が、最大の熱量があるとしており、本報告における600°Cで炭化した木炭が最大値を示した結果と100°Cのひらきがあるが、炭素の含有率がほぼひとしいことからみれば、温度以外の炭化条件、たとえば試料の大きさ、最高温度保持時間の相違などによるものであろう。

3. 湿式酸化

BLAYDEN と RILEY⁵⁾は比重1.75の燐酸100ccに20gの重クロム酸カリを溶解した液を用いて試料(60~100メッシュ, 1g)を酸化し、発生してくる炭酸ガスをソーダライムを入れた吸収管に吸収させて酸化の難易を比較した。その結果、試料の大きさがこまかくなるにつれて、炭酸ガスの発生量はおおくなり、木炭は2.5時間に328mgの炭酸ガスを発生すると報告した。

鮫島ら²⁴⁾はカーボンブラックの研究において、BLAYDENら⁵⁾と同じ溶液7ccを試料0.05gに加えて、沸とう湯浴中に加熱して湿式酸化をおこない、発生する炭酸ガスをガスビューレットで測定した。その結果、木炭は2.5時間に試料0.1gあたり23.5ccの炭酸ガスを発生するとした。

向坊¹⁹⁾は一般的にいつて、黒鉛は乾式酸化に強く、湿式酸化にはなはだ弱く、無定形



第5図 木炭の熱量と炭化温度の関係
Fig. 5. Calorific value of charcoal carbonized at various temperatures.

炭素はその逆であるが、乾式のときは、結晶から炭素原子をひきはなす過程が速度を決定し、湿式においては酸化剤が炭素の層状構造を破壊する過程が速度を決定するのであろうと述べた。

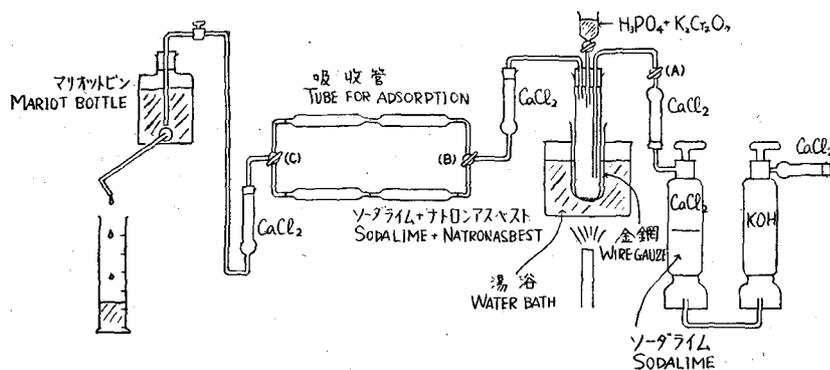
市瀬¹³⁾は石炭ピッチコークスを母体とした炭素刷子素地を 800°C から 2800°C まで種々の温度に加熱し、その粉末 0.0500 g に酸化液(比重 1.290 の硫酸 50 cc に重クロム酸カリ 5 g を溶解したもの)を加え、沸とう水浴中で 1 時間処理後、ガラスフィルターに濾過してその減量を測定した。その結果、(001) 面間に反応液は侵入することなく、炭素粒子は表面から酸化せられ、黒鉛化の進まぬものほど酸化されやすく、X 線廻折によらずにある程度黒鉛化の程度を判断できるとした。なお、その際ガス状物は発生しないことをたしかめた。

赤松、高橋、田丸²⁾は炭素の構造の究明にこの湿式酸化を応用して、木炭類はカーボンブラックや石墨にくらべて最低の反応性を示すとした。

内藤、岸本²⁰⁾、岸本¹⁶⁾はウバメカシ、コナラ、シラカシの白炭、精煉度の異なるコナラ黒炭の 100~150 メッシュの部分 0.5 g にリン酸-重クロム酸カリの溶液 50 cc を加え、100°C の湯浴中で 3 時間酸化分解後ガラスフィルターに濾過して減量を測定した。その結果、白炭は 17.0~21.4%、黒炭は 10.5~15.4% が酸化され、白炭は黒炭より酸化量がおおく、黒炭は熱処理の程度の高いほど湿式酸化量が増大する傾向にあると報告した。

A) 実験方法

BLAYDEN と RILEY⁹⁾の方法にならつて第 6 図のように装置を組み立てたが、つぎのような諸点をあらためた。装置全体を小型にして吸収管は炭水素微量分析用のものを用い、Kahlbaum の Natronkalk (径 1~2 mm) と Merck の Natronasbest の混合物をつめ、2 本つないで用いた。これによつて 2 本目の増量すれば、1 本目の能力が低下し発生する炭酸ガスを全部おさえられなかつたことがわかり、1 本目の内容物をとりかえるようにする。



第 6 図 湿式酸化装置

Fig. 6. Apparatus for wet oxidation.

減圧装置は BLAYDEN と RILEY⁵⁾らは水流ポンプを用いていたが、一定の減圧を保つのが困難と考えられるので、Mariot ビンを採用した。これにより一定の減圧を保つことができしかも装置全体の気密をたしかめうる。(もし気密が不完全であれば Mariot ビンから水が滴下する。)また、いままでの報告は木炭に酸化液を加えてから加熱して酸化をおこなっているが、木炭と酸化液を接触させたときもし、ただちに炭酸ガスが発生すれば若干ロスができるので、酸化液滴下装置を設けてその恐れをなくした。

酸化液は磷酸 H_3PO_4 (比重 1.75) 100 cc に重クロム酸カリ $K_2Cr_2O_7$ 20 g をとくしたもので両薬品とも関東化学の特級品である。市販されている磷酸は比重 1.70 のものなのでロータリーポンプを用いて減圧蒸溜をおこない、比重 1.75 まで濃縮した。重クロム酸カリはメノウの乳鉢で磨砕したのち、湯浴中であたためてある磷酸中にかきまぜながら少量ずつ加えた。80 メッシュを通過させた試料約 0.05 g を化学天秤で正確に採取し、反応管 (径 24 mm の試験管) にうつし、栓をして沸とう水浴中にひたし、装置全体の気密をたしかめたのち、酸化液 7 cc を滴下する。Mariot ビンから水滴の滴下がほとんどなくなつてから、洗気ビンと反応管の間のコック (A) をあけて、無水無炭酸の空気を通過させはじめ、Mariot ビンを調節して 1 分間に 4 cc のはやさとする。このはやさは炭水素微量定量分析において適当とされている。30 分ごとに 2 つのコック (B)(C) をきりかえて、吸収に用いた方の管をとりはずして迅速直示天秤 Libror (島津製) により秤量する。測定は 5 回、したがって反応時間は 2.5 時間である。1 回の実験完了後は 2 つの三方コックをゴム管でつなぎ、反応管と吸収管の間にある塩化カルシウム管の中に残っている炭酸ガスを Mariot ビンを用いて空気と置換して、つぎの実験に支障のないようにした。

なお、発生する炭酸ガスをガスビュレットで測定する方法²⁴⁾がもつとも簡単と考えられたので、予備的に試験してみたところ、ウォーターバスの水が沸とうすると水面の高さがかなり大きく変動し、そのためビュレット中の液面が浮動して測定できなかつた。

B) 結 果

第 4 ~ 第 6 表, 第 7 ~ 第 12 図のようである。

湿式酸化の程度をあらわすには、吸収管で捕えた炭酸ガスの重量から炭素の量をもとめ、それが試料の何%にあたるかを算出し、それを湿式酸化率とよぶことにした。

1) 試料の大きさによる影響

試料は和歌山県産の備長炭¹⁰⁾で、容積重 1.11, 灰分 1.07 %, 炭素 95.42 %, 水素 0.64 %, ヨードの吸着量は 0.0268 g/g, 熱量 7875 cal, またその構造については面間隔 (002) が 3.60 Å, (100) が 2.18 Å, クリスタリットの大きさは幅 (L_a) が 30.1 Å, 高さ (L_c) が 8.9 Å であつて、昭和 25 年春の全国木炭品評会において技術特賞をうけたものである。

この試料はすでに 80 メッシュ以下に粉碎してあるので、この一部をとりフルイにかけ

第4表 大きさのことなつた試料の湿式酸化

Table 4. Effect of size of sample on wet oxidation %

試料の大きさ (メッシュ) Size of sample (mesh)	反 応 時 間 Time (hour)					計 Total
	0~0.5	0.5~1.0	1.0~1.5	1.5~2.0	2.0~2.5	
80~	0.8	3.2	3.0	3.2	2.7	12.9
80~100	0.7	1.2	1.6	1.7	1.7	6.9
100~150	1.4	1.5	2.2	2.0	1.9	9.0
150~	1.6	4.1	4.4	3.4	3.3	16.8

第5表 木炭の湿式酸化と炭化温度の関係

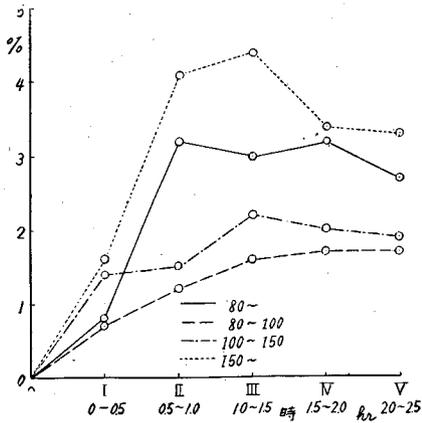
Table 5. Wet oxidation of charcoals carbonized at various temperatures %

炭化温度 Carbonization temperature °C	反 応 時 間 Time (hour)					計 Total
	0~0.5	0.5~1.0	1.0~1.5	1.5~2.0	2.0~2.5	
105	29.7	5.4	1.7	1.4	0.8	39.0
300	22.0	5.3	1.7	1.1	1.0	31.1
400	1.0	1.4	2.3	2.2	2.6	9.5
500	0.9	1.9	2.5	2.7	2.7	10.7
600	0.9	1.9	1.9	2.2	2.3	9.2
700	0.9	2.2	3.5	3.9	3.2	13.7
800	2.0	4.3	4.7	3.4	4.6	19.0
900	2.2	5.6	6.6	5.8	4.9	25.1
1000	2.3	6.5	5.3	4.0	4.4	22.5
1100	2.6	7.4	7.1	6.1	5.2	28.4

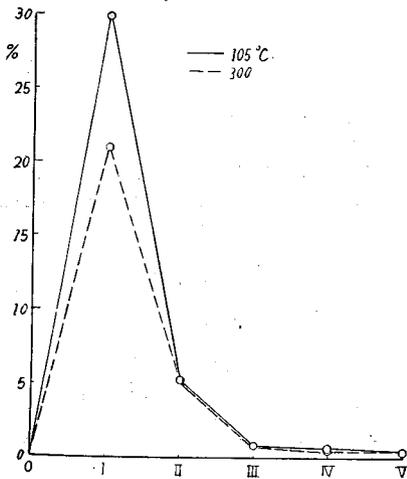
第6表 木炭の湿式酸化と炭化温度の関係 (積算)

Table 6. Wet oxidation of charcoals carbonized at various temperatures (accumulated) %

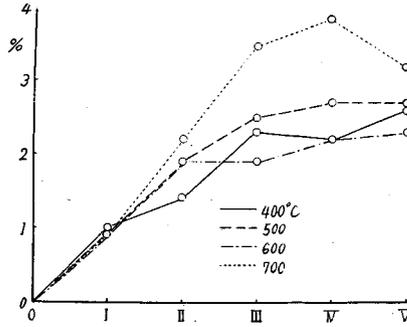
炭化温度 Carbonization temperature °C	反 応 時 間 Time (hour)					試料の炭素 ^(A) 含有率 (%) Carbon in sample	試料中の炭素が酸 化される率 (%) Ratio A/B × 100
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5		
105	29.7	35.1	36.8	38.2	39.0	48.86 ^(B)	79.8
300	22.0	27.3	29.0	30.1	31.1	55.79	55.7
400	1.0	2.4	4.7	6.9	9.5	71.81	13.2
500	0.9	2.8	5.3	8.0	10.7	80.66	13.3
600	0.9	2.8	4.7	6.9	9.2	89.12	10.3
700	0.9	3.1	6.6	10.5	13.7	92.06	14.9
800	2.0	6.3	11.0	14.4	19.0	93.51	20.3
900	2.2	7.8	14.4	20.2	25.1	94.39	26.6
1000	2.3	8.8	14.1	18.1	22.5	94.77	23.7
1100	2.6	10.0	17.1	23.2	28.4	96.18	29.5



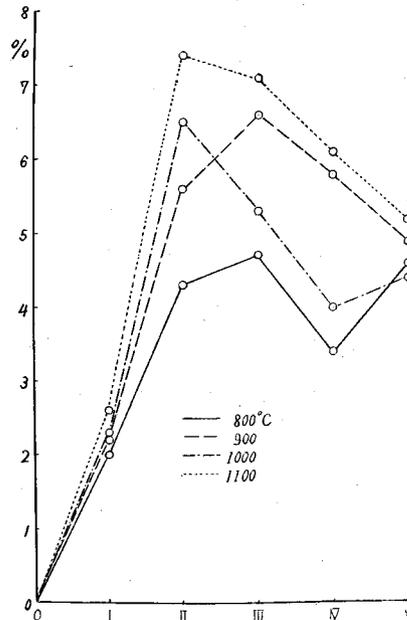
第7図 湿式酸化における試料の大きさの影響
Fig. 7. Effect of size of sample on wet oxidation.



第8図 湿式酸化の過程 "a"グループ
Fig. 8. Process of wet oxidation. "a" group

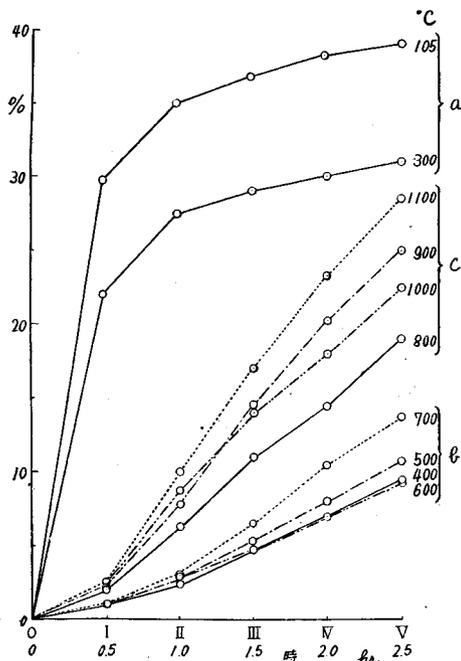


第9図 湿式酸化の過程 "b"グループ
Fig. 9. Process of wet oxidation. "b" group.



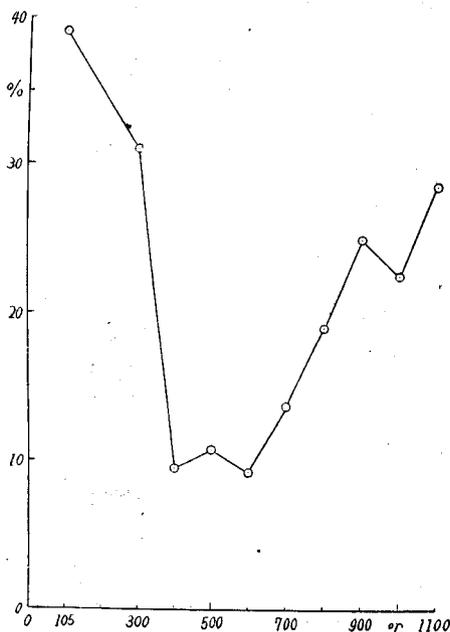
第10図 湿式酸化の過程 "c"グループ
Fig. 10. Process of wet oxidation. "c" group

て80~100メッシュ, 100~150メッシュ, 150メッシュを通過したものの3部分にわけて湿式酸化をおこなった。その結果は第4表と第7図のようである。それによると粒子のあいまい80~100メッシュのものは湿式酸化率が6.9%であり, 100~150メッシュのものは9.0%となつて, 約2%増大する。150メッシュを通過した粒子のこまかいものでは16.8%となつて, 100~150メッシュのものよりもさらに約8%増大する。つまり, 粒子の大きさがこまかくなるにつれて炭酸ガスの発生量の大きくなることはあきらかであり, この傾向はBLAYDENら⁵⁾の報告と一致する。80メッシュを通過したものは12.9%であり, いまのべ



第11図 木炭の湿式酸化の経過と炭化温度の関係

Fig. 11. Wet oxidation of charcoals carbonized at various temperatures.



第12図 木炭の湿式酸化と炭化温度の関係

Fig. 12. Wet oxidation of charcoals carbonized at various temperatures.

た結果とくらべてみると、かなりこまかいものが混つていると考えられる。

また炭酸ガスの発生過程は第7図のようであつて、粒子のあらい80~100メッシュの部分は反応はゆるやかで時間とともに発生量がおおくなる。100~150メッシュのものは実験開始後1~1.5時間のところまで発生量が増え、そののちだいに減少する。150メッシュを通過した部分は粒子が細かいから反応もすみやかで、0.5~1時間、1~1.5時間のときに大量の炭酸ガスを発生し、そののちめだつて減少する。80メッシュを通過したものは以上にのべた3つの過程のおおむね中間となり、0.5~1時間、1~1.5時間、1.5~2時間の3期における湿式酸化率は3.0~3.2%であつて、同じ程度の炭酸ガス発生量を示した。

2) 炭化温度による影響

炭酸ガスの発生している様子を第5~第6表と第8~第11図からみると、あきらかにつぎの3つのグループに分けることができる。

a) 105°Cで乾燥した木粉と300°Cで炭化した木炭

最初の30分間に22~30%にもものほる高率の湿式酸化率を示し、そののち急速に減少して、つぎの30分間には5%ほどとなり、ひきつづいてどんどん減少し、最後の30分間には1%以下となつてしまう。

b) 400~700°C で炭化した木炭

最初の 30 分間にはわずか 1% ほど発生し、そのうち、しだいに発生量はおおくなり、最後の 30 分間か、それより 1 回前の 30 分間に最大の発生量を示す。また全湿式酸化率は 9~14% ほどで、比較的すくない。

c) 800~1100°C で炭化した木炭

最初の 30 分間に、2~3% 発生し、最大の発生は第 3 または第 2 の 30 分間に起り、ガスの総発生量も比較的におおくて 19~28% ほどである。

したがって、“a”グループと“c”グループはガスの発生量は大きくても発生状況はいちじるしくことなることがわかる。

また 2 時間半にわたる炭酸ガスの総発生量が炭化温度の上昇につれて、どのように変化するかを第 12 図によつてみると、木粉と 300°C で炭化した木炭は、きわめて酸化剤におかされやすく、大量の炭酸ガスを発生する。すなわち、木粉の湿式酸化率は 39% であり、300°C でやいた木炭は 31% となる。そのうち、急速に減少して、400~600°C ではわずか約 10% となる。つづいて、発生量はしだいにおおくなり、800~900°C の間で 20% ラインを突破し、1100°C では 28% の湿式酸化率となる。

BLAYDEN と RILEY¹⁹⁾らの研究による木炭が 328 mg の炭酸ガスを発生したという結果を、筆者の湿式酸化率に換算してみると 8.9% となつて、600°C で炭化した木炭の 9.2% と近似しており、また鮫島ら²⁰⁾の木炭が 0.1 g あたり 23.5 cc の炭酸ガスを発生したという結果をおなじく換算してみると、12.6% となつて 700°C で炭化した木炭の 13.7% に一番近いが、試料の大きさによる影響もあるから、BLAYDEN や鮫島の結果から、それらの木炭は何度で炭化したものであろうと推定することは、かなりの困難があると考えられる。

また内藤、岸本²⁰⁾らの熱処理の程度の高いほど湿式酸化量は増大する傾向にあるという結果に筆者の成果は一致した。

つぎに試料中の炭素の何%が炭酸ガスになつたかを第 6 表よりみると、105°C で乾燥した木粉は酸化剤にきわめておかされやすく、その含有炭素の 80% が炭酸ガスとなる。300°C で炭化した木炭は 56% と、かなり減少し、400°C で炭化した木炭は大幅に減少して 13% となる。600°C で最低の 10% となり、そのちしだいに上昇して、1100°C で炭化した木炭はその含有炭素の 30% が炭酸ガスとなる。600°C で炭化した木炭は酸化剤にたいしてこのように最大の抵抗力を示し、また前述のように最大の熱量を有することは注目し値する。

4. X 線 試 験

DEBYE と SCHERRER²¹⁾は石墨、ダイヤモンド、種々の無定形炭素の構造を追究した。

その際、アセチレン、ナフタレン、石油を不完全燃焼させてつくった炭素、砂糖炭、レトルトカーボン、無煙炭などの X 線写真から 24° , 43° , 80° に 3 本の拡散した廻折線をえたがこれは石墨の 26° , 43° , 76° , 82° に相当するもので、無定形炭素の 80° の線は石墨の 76° と 82° の線が重なって、できたものであろうと考え、石墨と無定形炭素との間に本質的な差はないという結論に到達した。

浅原³⁾ は石墨、コークス、カーボンブラック、マグノリヤの木炭、タケの炭などについて X 線的研究をおこない、無定形炭素の廻折線の位置は石墨のそれと同じであり、廻折線の幅は粒子がこまかくなればなるほど広がるものであるから、いわゆる無定形炭素は石墨の極端にこまかい形にすぎないと述べた。

HOFMANN, K. A. と HOFMANN, U.¹²⁾ は初めて X 線廻折像より、 800°C で焼成した蔗糖炭の結晶粒子の大きさを推定し、その径は 22.7 \AA であると報告した。

大島と福田²³⁾ はカシ、ナラの白炭、ナラの黒炭、黒鉛、コークスなどについて X 線的研究をおこない、コークスと木炭類はきわめて微細な黒鉛粒子と複雑な重合炭化水素が共存して形成しており、炭化温度の上昇するにつれて、結晶粒子の大きさがしだいに発達することを認め、DEBYE-SCHERRER⁷⁾、浅原³⁾ らの非結晶炭素否定説に同意した。

BLAYDEN, RILEY, TAYLOR⁹⁾ はセルロースを $400\sim 1300^\circ\text{C}$ に加熱してクリスタリットの大きさを観察し、 a 軸、すなわち網平面は 9.5 \AA から 21.1 \AA へと、しだいに大きくなってゆくが、 c 軸、すなわちクリスタリットの高さはあまり変化がない ($9.2\sim 11.5 \text{ \AA}$) と報告した。

鯨島ら²⁴⁾ はカーボンブラック、木炭などを X 線的に研究し、木炭の面間隔は (002) が 3.63 \AA 、(100) が 2.16 \AA 、炭素原子間距離は 1.44 \AA 、クリスタリットの高さ (L_c) は 9 \AA 、その幅 (L_a) は 17 \AA であることをあきらかにした。

赤松、高橋、田丸²⁾ は石墨、カーボンブラック、ピッチコークス、活性炭、木炭に湿式酸化と X 線試験をおこない、ピッチコークスと木炭のクリスタリットの大きさが、湿式酸化の過程において、あまり変化のないことから、それらは架橋結合されているのであろうと推定した。

岸本、内藤、河野¹⁵⁾ はウバメカシ (備長)、カシ、ナラの白炭、ナラの黒炭について X 線写真を撮影し、白炭はほぼひとしく明瞭な Carbon pattern をあたえ、黒炭は不明瞭ではあるが、精煉度により相違のあることを認めた。

岸本¹⁶⁾ はコナラの黒炭 2 種の面間隔 (002) は 3.69 \AA 、コナラとウバメカシの白炭の (002) は 3.65 \AA であると報告した。

福山、里中⁹⁾ はカシとナラの白炭、ナラとアオダモの黒炭、ナラの乾溜炭などについて X 線試験をおこない、炭素含有率の増大につれて、結晶構造がしだいに明確になつてゆ

くのを認めた。

福山, 里中¹⁰⁾は1950年の全日本木炭品評会に出品されたカシの白炭2種, 黒炭2種の面間隔, クリスタリットの大きさなどを測定し, (002)は $3.6\sim 3.8 \text{ \AA}$, (100)は $2.1\sim 2.2 \text{ \AA}$, L_c は $22\sim 31 \text{ \AA}$, L_a は $8.9\sim 9.5 \text{ \AA}$ であると報告した。

A) 実験方法

試料をメノウ乳鉢でよくすりくだき, コロジオンと酢酸アミルの等量混合物を用いてガラスの細線にまぶしつけて 0.6 mm 程度の太さとした。X線装置はRota-Unit(理学電機製)で 35 KV , 40 mA で12分間ほど露出した。フィルムは富士のX線フィルムで, カメラの直径は 90.3 mm である。えられた写真をマイクロフォトメーター(理学電機製MP-1型)にかけ, 地の黒さをさしひいてから半価幅を測定し, WARREN⁹⁾の式にしたがつてクリスタリットの大きさを算出した。さらに(002), (100)などの面間隔もとめた。

B) 結果

第7表と第13図のようである。

これによると(002)の面間隔は 3.72 \AA から 3.60 \AA へとわずかずつではあるが次第に狭くなつてゆくが, (100)の面間隔は 2.06 \AA くらいであまり大きな変化はみられない。

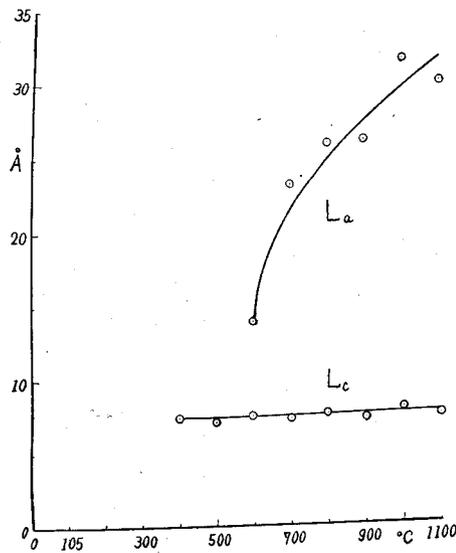
またクリスタリットの大きさについてみると炭化温度の上昇につれて L_c の大きさはわずかに大きくなるような傾向がみられるが, あまり変化はない。 L_c は $7.6\sim 8.7 \text{ \AA}$ であるから網平面が $3\sim 4$ 枚, かさなつた程度の大きさである。また L_a の大きさ, すなわち網平面の広がり炭化温度の上昇につれて, あきらかに大きくなる。すなわち 600°C で炭化した木炭は 14 \AA くらいであるが, そののち急速に増大して 1000°C 以上で炭化すると 30 \AA を上廻る大きさにまで結晶は成長する。

これらの傾向は炭化温度の上昇につれて網平面(L_a)が広がつてゆくが, 高さ(L_c)はあまり変化がないというBLAYDENら⁹⁾の報告と一致する。

第7表 木炭の結晶構造と炭化温度の関係

Table 7. Structure of charcoals carbonized at various temperatures \AA

炭化温度 Carbonization temperature $^\circ\text{C}$	面 間 隔 Spacing of plane		クリスタリットの大きさ Dimension of crystallite	
	(002)	(100)	L_c	L_a
400	3.72		7.8	
500	3.72		7.6	
600	3.72	2.06	8.1	14.4
700	3.67	2.08	7.9	23.8
800	3.67	2.07	8.3	26.5
900	3.60	2.06	8.0	26.7
1000	3.63	2.05	8.7	32.3
1100	3.60	2.06	8.3	30.7



第13図 木炭の結晶構造と炭化温度の関係
 Fig. 13. Dimensions of crystallites of charcoals carbonized at various temperatures.

摘 要

前報¹⁾においてミズナラ木材片を電気炉中で1100°Cまで加熱し、100°Cきざみに木炭をつくつた。この報告においては炭化温度の上昇とともに、それらの木炭の水蒸気吸着、熱量、湿式酸化法による反応性、X線試験による結晶構造などが、どのように変化するかを追究した。

その結果の要約は第8表のようである。これによると、

1) 木粉は11.7%の水分を吸着し、炭化温度の上昇につれて減少して300°Cで炭化した木炭は6.5%の水分を吸着するのみとなる。400°Cで炭化した木炭は1%ほどふえて7.7%の水分を吸着するが、500°C、600°Cで炭化した木炭はふたたび減少して7.0%の水分を吸着するのみであり、そののち炭化温度の上昇につれて、水分吸着量はしだいにふえ1100°Cで炭化した木炭は12.1%の水分を吸着するようになる。

また吸着の過程によつて、つぎの3つのグループにわけることができる。

- a: 105°, 200°Cに加熱した木粉……吸着開始後0.5~1.5時間に最大の吸着量を示す。
- b: 300~700°Cで炭化した木炭……0~0.5時間に最大の吸着量を示す。
- c: 800~1100°Cで炭化した木炭……0.5~1.5時間に最大の吸着量を示し、第1のグループと似た経過を示す。

2) ミズナラ木粉の熱量は4630 calであつたが、炭化温度の上昇につれて熱量は増大し、600°Cで炭化した木炭は8010 calの最大値を示した。そののちわずかず減少して

1100°Cで炭化した木炭は7630 cal となった。

3) 磷酸-重クロム酸カリによる湿式酸化をこころみたところ、ミズナラ木粉の湿式酸化率(炭酸ガス量より算出した炭素の試料にたいする百分率)は39%であり、炭化温度の上昇につれて、しだいに減少して、400~600°Cで炭化した木炭はわずか約10%となる。そののちしだいに増加して1100°Cで炭化した木炭は28.4%の湿式酸化率を示す。

第8表 ナラ木炭の水蒸気吸着、熱量、湿式酸化、X線試験と炭化温度の関係
Table 8. Adsorption of water vapour, calorific value, wet oxidation and X-ray examination on charcoals carbonized at various temperatures

炭化温度 Carbonization temperature (°C)	105	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100
水蒸気吸着 Adsorption of water vapour (%)											
対絶乾試料 on basis of oven-dry sample	11.7	9.8	6.5	7.7	7.0	7.0	8.3	9.8	10.7	11.1	12.1
対吸湿試料 on basis of sample adsorbed water vapour	10.5	8.9	6.1	7.1	6.5	6.5	7.7	8.9	9.7	10.0	10.8
熱量, カロリー Calorific value, calories											
対絶乾試料 on basis of oven-dry sample	(A) 4,630	—	5,390	6,650	7,510	8,010	7,890	7,770	7,600	7,640	7,630
1gの木材から生 ずる木炭の熱量(B) Calorific value of char- coals produced from 1g of wood	4,630	—	3,580	2,260	2,220	2,220	2,040	1,990	1,910	1,920	1,880
残存率 Ratio, $\frac{B}{A} \times 100$ (%)	100	—	77	49	48	48	44	43	41	41	41
湿式酸化 Wet oxidation (%)											
対絶乾試料 on basis of oven-dry sample	39.0	—	31.1	9.5	10.7	9.2	13.7	19.0	25.1	22.5	28.4
対試料中の炭素 based on carbon in sample	79.8	—	55.7	13.2	13.3	10.3	14.9	20.3	26.6	23.7	29.5
X線試験 X-ray examination Å											
面間隔 Spacing of plane (002)	—	—	—	3.72	3.72	3.72	3.67	3.67	3.60	3.63	3.60
(100)	—	—	—	—	—	2.06	2.08	2.07	2.06	2.05	2.06
クリスタリットの大きさ Dimension of crystallite											
L_c	—	—	—	7.8	7.6	8.1	7.9	8.3	8.0	8.7	8.3
L_a	—	—	—	—	—	14.4	23.8	26.5	26.7	32.3	30.7

酸化の過程により、つぎの3つのグループに分けることができる。

a: 105°Cに加熱した木粉と300°Cで炭化した木炭……最初の30分に大量の炭酸ガスが発生し、そのうち急速に減少するもの。

b: 400~700°Cで炭化した木炭……最初の30分における湿式酸化率が1%ほどであり、しだいにふえてゆくもの。

c: 800~1100°Cで炭化した木炭……最初の30分における湿式酸化率が2~3%ほどであり、maximumが第2または第3の30分間にあるもの。

また、試料中の炭素の何%が炭酸ガスになったかをみると、600°Cで炭化した木炭は10%で、酸化剤にたいして最大の抵抗力を示した。

4) X線試験の結果、炭化温度の上昇につれて(002)の面間隔は3.72 Åから3.60 Åへと、わずかずつではあるが減少してゆく。またクリスタリットの大きさは L_c はあまり変化はないが L_a は14 Åから31~32 Åへと次第に大きくなつてゆくのがみとめられた。

文 献

- 1) 赤松秀雄 (AKAMATSU, H.): 無晶形炭素の研究, 化学の領域 1, 7 (1947).
- 2) AKAMATSU, H., TAKAHASHI, H. and TAMARU, K.: The wet oxidation and the structure of carbon. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 24, 27 (1950).
- 3) ASAHARA, G.: On the nature of graphite and amorphous carbon. *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Resear.*, 1, 23 (1923).
- 4) BISCOE, J. and WARREN, B. E.: An X-ray study of carbon black. *J. App. Phys.*, 13, 364 (1942).
- 5) BLAYDEN, H. E. and RILEY, H. L.: The wet oxidation of carbon. *J. Soc. Chem. Ind.*, 54, 159 T (1935).
- 6) BLAYDEN, H. E., RILEY, H. L. and TAYLOR, A.: Studies in graphite formation. Part III. An X-ray study of the carbonization of (a) cellulose and (b) bituminous coal. *J. Chem. Soc.*, p. 67 (1939).
- 7) DEBYE, P. und SCHERRER, P.: Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. III. Über die Konstitution von Graphit und amorpher Kohle. *Phys. Z.*, 18, 291 (1917).
- 8) DUPONT, G.: *Bull. Inst. du Pin*, 14, 31 (1931), 27) 芝本・栗山: 木材炭化, p. 124 (1952). より
- 9) 福山伍郎・里中聖一: 木材炭化物の性質, 北大演習林報告, 16, 281 (1953).
FUKUYAMA, G. and SATONAKA, S.: Properties of carbonized substances. *Resear. Bull. Coll. Exp. Forests, Coll. Agr., Hokkaido Univ.*, 16, 281 (1953).
- 10) 福山伍郎・里中聖一: 白炭, 黒炭, 伏焼炭の性質, 北大演習林報告, 16, 298 (1953).
FUKUYAMA, G. and SATONAKA, S.: Properties of shirozumi charcoal, kurozumi charcoal and fuseyakizumi charcoal. *Resear. Bull. Coll. Exp. Forests, Coll. Agr., Hokkaido Univ.*, 16, 298 (1953).
- 11) 福山伍郎・里中聖一: 木材炭化温度と生成物, 北大演習林報告, 17, 127 (1954).
FUKUYAMA, G. and SATONAKA, S.: Wood carbonization temperature and the products. *Resear. Bull. Coll. Exp. Forests, Coll. Agr., Hokkaido Univ.*, 17, 127 (1954).

- 12) HOFMANN, K. A. und HOFMANN, U.: Der Glanzkohlenstoff als Anfang der schwarzen krystallinen Kohlenstoffreihe. *Ber.*, **59**, 2433 (1926).
- 13) 市瀬元吉 (ICHISE, G.): 電気用炭素製品に関する研究, (第5報), 硫酸-重クロム酸カリウム液による炭素の酸化について, *炭素*, **1**, 114 (1950).
- 14) 賀田立二 (KADA, T.): 本邦褐炭の性状並に吸湿性, 附, 乾溜温度による木炭及骸炭類の吸湿性の变化, 燃料研究所研究報告, No.10, 1 (1930).
- 15) 岸本定吉・内藤三夫・河野研一: 木炭の研究, (第2報), 精煉度に依る木炭性質の差異について, 日本林学会誌, **34**, 251 (1952).
- KISHIMOTO, S., NAITO, K. and KŌNO, K.: Studies on charcoal (II), Effect of refining on the properties of charcoal. *J. Jap. Forestry Soc.*, **34**, 251 (1952).
- 16) 岸本定吉: わが国木炭の精煉に関する研究, 林業試験場研究報告, No.65, 135 (1953).
- KISHIMOTO, S.: Studies on the refining in charcoal making in Japan. *Bull. gov. forest exp. station*, No.65, 135 (1953).
- 17) 栗山 旭: 木材炭化現象に関する研究, 第1報, 炭化過程に於ける二三物理的性質の変化に就いて, 第59回日本林学会大会講演集, p. 318 (1951).
- KURIYAMA, A.: Studies on carbonization phenomena of wood (I). On the change of some physical properties of wood in the course of carbonization. *Transactions of the 59th meeting of Jap. Forestry Soc.*, p. 318 (1951).
- 18) 三浦伊八郎・西田屹二 (MIURA, I. and NISHIDA, K.): 改良製炭法調査成績, 大日本山林会報, No. 469, 102 (1921).
- 19) 向坊 隆 (MUKAIBŌ, T.): 炭素材料の基本的性質, *炭素*, **1**, 31 (1949).
- 20) 内藤三夫・岸本定吉: 木炭の研究 (第V報), 木炭の pH 及び湿式酸化について, 第61回日本林学会大会講演集, p. 270 (1952).
- NAITO, K. and KISHIMOTO, S.: Studies on wood charcoal (V), On the pH value and the wet oxidation of wood charcoal with potassium-dichromate mixture. *Transactions of the 61th meeting of Jap. Forestry Soc.*, p. 270 (1952).
- 21) 日本規格協会 (Japanese Standards Association): 石炭およびコークス類の分析ならびに発熱量測定方法, JIS. M 8802, p. 14, p. 26 (1954).
- 22) 岡沢鶴治 (OKAZAWA, T.): 木炭と其吸収に就て, 理研報, **7**, 821 (1928).
- 23) 大島義清・福田義民 (ŌSHIMA, Y. and FUKUDA, Y.): 骸炭及木炭に関する研究 (第4報) 骸炭及木炭の炭素について, *工化*, **32**, 687 (1929).
- 24) 鯨島実三郎・赤松秀雄・井上勝也・川村静一・松浦良平・浜田 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, 現代膠質学の展望, 第1集, p. 249 (1948).
- 25) 里中聖一 (SATONAKA, S.): 木材炭化温度と生成物 (II), 湿式酸化と X 線試験, 第65回日本林学会大会講演集, p. 331 (1956).
- 26) 里中聖一 (SATONAKA, S.): 日本産木炭の性質, 第68回日本林学会大会講演集, p. 347 (1958).
- 27) 芝本武夫・栗山 旭 (SHIBAMOTO, T. and KURIYAMA, A.): 木材炭化, p. 124 (1952).

Summary

In studies described in the previous report, oven-dry test pieces of Mizunara oak (*Quercus crispula* Bl.) were carbonized in an electric furnace up to 1100°C with 100°C intervals.

In this report, adsorption of water vapour, calorific value, reactivity tested by wet oxidation method and crystalline structure of those charcoals are described.

The results are summarized in Table 8.

1) Oak sawdust adsorbs 11.7% of water vapour on basis of oven-dry sample; the adsorptivity decreases with the increment of carbonization temperature, the charcoal carbonized at 300°C adsorbs only 6.5% which is the minimum value. The charcoal at 400°C adsorbs 7.7% which is ca. 1% higher than the adsorption at 300°C, but the charcoal at 500°C and 600°C adsorbs 7.0%; then the adsorptivity increases to 12.1% at 1100°C with the increment of carbonization temperature.

These charcoals are divided into three groups according to the manner of adsorption.

a : Oak sawdust heated at 105°C and 200°C. These materials show maximum adsorptivity during 0.5-1.5 hours from the beginning of adsorption.

b : Charcoals carbonized at 300-700°C. These charcoals show maximum adsorptivity during 0-0.5 hour.

c : Charcoals carbonized at 800-1100°C. These charcoals show maximum adsorptivity during 0.5-1.5 hours, which is similar to "a" group.

2) Calorific value of oak wood was 4630 calories; the value increased with the increment of carbonization temperature; the charcoal which carbonized at 600°C showed the maximum value, 8010 calories. Then, the value decreased gradually, the charcoal carbonized at 1100°C showed 7630 calories.

3) Wet oxidation using potassium dichromate-phosphoric acid mixture was carried out on these charcoals. In the wet oxidation of oak sawdust, the ratio of carbon calculated from carbon dioxide to sample was 37%.

The ratio decreases with the increment of temperature, the charcoal carbonized at 400-600°C gave only 10%. Then, the ratio increases to 28.4% at 1100°C with the increment of temperature.

These charcoals are divided into three groups according to the manner of oxidation.

a : Oak sawdust dried at 105°C and charcoal carbonized at 300°C. A large amount of carbon dioxide is produced during the first 30 minutes, then the production decreases rapidly.

b : Charcoals carbonized at 400-700°C. The ratio is 1% during the first 30 minutes, then the CO₂ gas increases gradually.

c : Charcoals carbonized at 800-1100°C. The ratio is 2-3% during the first 30 minutes and the maximum generation of CO₂ lies in the second or third 30 minutes.

Also, the ratio of carbon in carbon dioxide to carbon in sample was calculated.

The ratio of charcoal carbonized at 600°C was 10%; the charcoal showed maximum resistance to the oxidizing liquor.

4) By X-ray examination of the structure of these charcoals; the spacings of planes and dimensions of crystallites were determined.

As for the spacings of the planes, the value of (002) decreased slightly from 3.72 to 3.60 Å on heating up to 1100°C. The height of crystallite (L_c) hardly changes, while the width (L_a) increases gradually from 14 to 32 Å with the increment of carbonization temperature.