

## 論文

## 新聞古紙の脱灰分処理が古紙活性炭の細孔構造に及ぼす影響

飯田孝彦<sup>\*1)</sup> 瓦田研介<sup>\*1)</sup> 島田勝廣<sup>\*2)</sup> 東 邦彦<sup>\*1)</sup>  
 小坂幸夫<sup>\*1)</sup> 永嶋 茂<sup>\*1)</sup> 大塚健治<sup>\*1)</sup>

Effect of excluding ash treatment of waste newsprint paper on the porous structure of activated carbon

Takahiko IIDA, Kensuke KAWARADA, Masahiro SHIMADA, Kunihiko HIGASHI  
 Yukio KOSAKA, Shigeru NAGASHIMA, Kenji OTUKA

**Abstract** In order to improve adsorption properties of activated carbon, we examined a method of excluding ash content treatment of waste newsprint paper and made activated carbon from deashed waste newsprint paper. We measured the characteristics of deashed activated carbon, for specific surface area, pore volume(measured by MP and DH method), and adsorption of Benzene and Toluene gas. As a result, the specific surface area of deashed activated carbon was 1255m<sup>2</sup>/g, the pore volume (measured by MP method) was 451mm<sup>3</sup>/g, the pore volume(measured by DH method) was 863mm<sup>3</sup>/g, which was more than untreated carbon and activated carbon prepared from coconut shell. The Benzene and Toluene adsorption of deashed activated carbon was better than that of activated carbon prepared from coconut shell.

**Keywords** Activated carbon, Ash content, Deashed waste newsprint paper, Specific surface area, Pore volume(measured by MP method or DH method), Benzene or Toluene adsorption

## 1. はじめに

新聞古紙中には無機填料として、シリカ、アルミニウム、カルシウム等が5%程度含まれている<sup>1)</sup>。新聞古紙の炭化及び賦活処理の過程で、炭素部分は減少するが、灰分として無機填料は活性炭中に残留する。賦活条件によっては活性炭中に灰分が50%程度含まれる<sup>2)</sup>。灰分自体には、吸着性能がほとんど期待できないため、古紙活性炭の単位質量あたりの吸着性能を低下させており吸着性能向上のためには活性炭中の脱灰分処理技術の確立が望まれている。

そこで本研究では、新聞古紙繊維を水を用いて離解し水洗し脱水することで、古紙原料中の灰分を減少させる条件を検討した。次に、脱灰分処理した古紙原料を用いて活性炭を製造し、脱灰分処理が比表面積や細孔構造に与える影響について検討した。さらに古紙活性炭の実用化を目的に、脱灰分処理した活性炭のベンゼン及びトル

エンの気相吸着について検討した。

## 2. 実験方法

## 2.1 古紙の脱灰分処理

## 2.1.1 離解工程

新聞古紙をクロスカットシュレッダーを用いて2×5mm程度に裁断し脱灰分用試料とした。裁断した試料に水を加えて離解機で、古紙繊維を解繊(以下離解)した。離解時間は20分とし、パルプ濃度は2, 10, 30g/Lの3条件とした。この離解溶液を以下の実験に用いた。

## 2.1.2 水洗及び脱水工程

離解溶液中の灰分除去のための水洗効果を比較するため、シートマシン、ふるい及びふるい分け試験機を用いて水洗及び脱水処理を行った。それぞれの処理条件を次に示す。

## a) シートマシン

離解処理により調製した各濃度の溶液を用いて、シートの質量が1.5, 3.0, 4.5gとなるようシートマシンを用

\*1) 資源環境技術グループ

\*2) 資源環境技術グループ(現商工計画部計画課)

いてパルプシートを作製し、灰分測定用試料とした。

b) ふるい

離解処理により調製した各濃度の溶液を用いて、それぞれについてパルプ濃度を1.0, 2.0g/Lに希釈し、80meshの試験用ふるいを用いて脱水しパルプシートを作製し、灰分測定用試料とした。

c) ふるい分け試験機

離解処理により調製したパルプ濃度2g/Lの離解溶液をJIS P 8207に規定されたふるい分け試験機を用いて注水量8.3L/minで80meshの網で15分間ろ別して灰分を除き、灰分測定用試料とした。

2.1.3 灰分測定

脱水工程で得られたパルプシート及び破碎した新聞古紙について、JIS K 1474<sup>1991</sup>活性炭試験方法に基づいて灰分を測定した。

2.2 活性炭作製用パルプボードの作製

活性炭作製用パルプシートは、離解機で離解濃度30g/L、離解時間20分で脱灰分処理したパルプ溶液を、前述のふるい分け試験機を用いて作製した。なお、処理時間は30分とした。このパルプシートを密度0.6g/cm<sup>3</sup>となるように常温でプレスしボード化し乾燥して25×25mmに裁断し活性炭作製用試料とした。

また、未処理試料として脱灰分処理しない破碎古紙を用いて密度0.6g/cm<sup>3</sup>となるようボードを作製した。

さらに、両試料の灰分を測定した。

2.3 炭化及び賦活処理

脱灰分処理試料及び未処理試料について、次の条件で炭化及び賦活処理を行った<sup>3)</sup>。

a) 炭化処理

ボード試料を入れた電気炉の内部を窒素で置換した後窒素流量70ml/min、昇温速度10 /minで800 まで昇温しその後800 で2時間保持し炭化物を得た。

b) 賦活処理

炭化物試料を入れた電気炉の内部を窒素で置換した。次に窒素と二酸化炭素の混合ガスを用いて、流量500ml/min(窒素300ml/min、二酸化炭素200ml/min)、昇温速度10 /minで850, 900, 950及び1000 , 賦活時間1時間の4条件で賦活処理を行い活性炭を得た。

2.4 比表面積及び細孔容積測定

脱灰分処理活性炭、未処理活性炭及びやし殻活性炭について、吸着ガス量をガス吸着量測定装置(日本ベル株製Belsorp 18plus)を用いて測定した。なお、同装置データ解析ソフトを用いて、吸着等温線、比表面積、細孔容積(MP法及びDH法)を求めた<sup>4)</sup>。MP法は細孔半径1nm以下、DH法は細孔半径1から100nmの範囲の細

孔容積を測定するために用いられる。

2.5 ベンゼン、トルエン吸着性能測定

脱灰分処理活性炭0.5gをシャーレ(内径85mm)内に均一に広げて入れ、アクリル製容器(50L)の底面中央に置いた。次にアクリル製容器内にベンゼン(特級)をマイクロシリンジで注入した。注入したベンゼンは加温しておいた時計皿(直径85mm)に滴下し瞬時に気化した。注入量は、容器内濃度が100ppmとなるようにした。注入後、アクリル製容器内のベンゼン濃度を、ガスクロマトグラフ(島津製作所製GC-14A)を用いて、10~30分間隔で150分後まで測定した。また、ガス吸着用の活性炭として一般に用いられているやし殻活性炭についても同様に測定を行った。さらに、トルエン(特級)についても同様に測定を行った。なお、実験に用いたアクリル製容器は、温度23 , 相対湿度50%の恒温恒湿室に置いた。アクリル製容器は、ベンゼン及びトルエンの吸着のないことを、あらかじめ空試験を行い確認した。

3. 結果及び考察

3.1 脱水方法と灰分量

本実験に用いた新聞古紙の灰分は、4.7%であった。この新聞古紙離解溶液をシートマシン、ふるい及びふるい分け試験機を用いて脱水した場合の灰分を図1に示す。全体的には、ふるい及びふるい分け試験機を用いた処理が、シートマシンを用いた処理よりも灰分が少なかった。

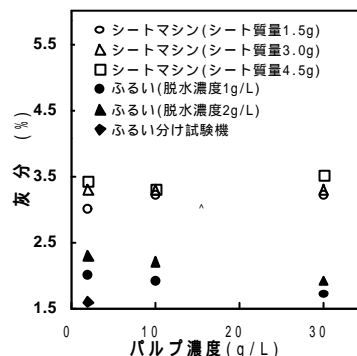


図1 脱水処理法と灰分の関係

シートマシンを用いた場合は、単位面積当りのシート質量の増加により灰分量が多くなる傾向が見られた。シートマシンが筒状の容器に離解溶液を投入し、下部に設置されているフィルターの下から水を抜くことによりフィルター上にシートを形成させる構造となっている。そのため形成されたシートが緻密なフィルター効果を持ちパルプ溶液中に分離された灰分がパルプシートを通過する時にシート中に補足されたと考えられる。シートマシンを用いた場合の灰分量の最小値は、3.0%であった。

次に、ふるいを用いた場合は、脱水時の濃度が低いほど灰分量が少なかった。濃度が低いほど水洗の効果があ

ったと考えられる。ふるいを用いた場合の灰分量の最小値は、1.7%であった。さらに、ふるいわけ試験機で脱灰分処理した場合が最も灰分量が少なく1.6%であった。これは、水洗の効果が十分あったためと考えられる。

なお、ふるいを用いた場合は、離解濃度の影響も見られ離解濃度が高いほうが灰分量が少なかった。これは離解濃度が高いほうが離解機内での繊維同士の接触が多くなり、繊維に付着している灰分が分離され易かったと考えられる。

### 3.2 脱灰分処理の活性炭中の灰分への影響

脱灰分処理した原料を用いて作製した活性炭（以下脱灰分処理活性炭）及び未処理原料を用いて作製した活性炭（以下未処理活性炭）の、各賦活温度における収率及び灰分の関係を表1に示す。

試料	パルプボード灰分 (%)	賦活温度 (°C)	収率 (%)	灰分 (%)
脱灰分処理活性炭	1.4	850	66.4	12.0
		900	51.2	15.6
		950	32.8	24.4
		1000	30.5	26.2
未処理活性炭	4.7	850	82.9	23.2
		900	69.6	27.6
		950	52.3	36.7
		1000	42.8	44.9

灰分処理を行った古紙原料を用いて活性炭を作製した場合、未処理原料を用いた場合と比較して灰分量は平均で40%程度減少させることができた。

### 3.3 脱灰分処理の比表面積への影響

脱灰分処理活性炭及び未処理活性炭の賦活温度と比表面積の関係を図2に示す。いずれの活性炭も賦活温度の上昇に伴い比表面積が増加した。本実験の、二酸化炭素濃度40%の条件下では、比表面積が直線的に増加していることがわかった。

なお、1000 で賦活した脱灰分処理活性炭の比表面積は、1255m<sup>2</sup>/gであった。この値は、市販のやし殻活性炭の比表面積1040m<sup>2</sup>/gより高い値であった。

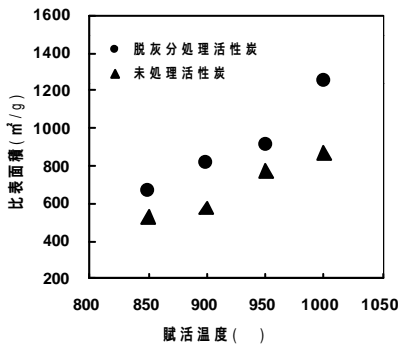


図2 賦活温度と比表面積の関係

### 3.4 脱灰分処理の細孔容積への影響

脱灰分処理活性炭及び未処理活性炭の賦活温度と細孔容積の関係を図3及び4に示す。図3はMP法によるもので細孔半径が1nm以下(マイクロ孔)の細孔容積を示し図4はDH法によるもので細孔半径が1nmから100nm(メソ孔及びマクロ孔)の細孔容積を示す。

脱灰分処理を行うことで、未処理活性炭と比較して賦活4条件平均で、マイクロ孔容積が1.2倍、メソ孔及びマクロ孔容積が2.0倍増加した。特に、脱灰分処理はメソ孔及びマクロ孔容積の増加に寄与すると考えられる。

1000 で賦活した脱灰分処理活性炭は、マイクロ孔容積が451mm<sup>3</sup>/g、メソ孔及びマクロ孔容積が863mm<sup>3</sup>/gであっ

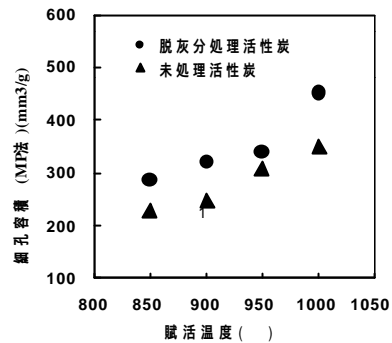


図3 賦活温度と細孔容積(MP法: 細孔半径1nm以下)の関係

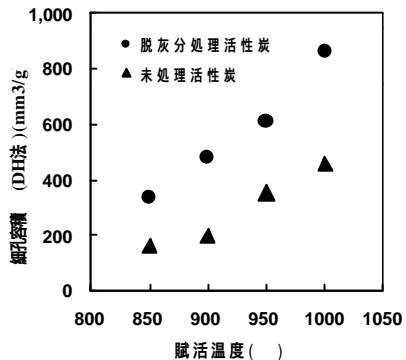


図4 賦活温度と細孔容積(DH法: 細孔半径1~100nm)の関係

た。一方市販のやし殻活性炭のマイクロ孔容積は453mm<sup>3</sup>/g、メソ孔及びマクロ孔容積は88mm<sup>3</sup>/gである。脱灰分処理活性炭は、やし殻活性炭と比較してもメソ孔が著しく発達していると言える。

### 3.5 脱灰分活性炭の炭素部での比表面積及び細孔容積

古紙活性炭には、脱灰分処理後も灰分が残留する。灰分の比表面積、細孔容積は炭素部のそれに比べて無視しうる程小さいと仮定し、古紙活性炭の炭素部のみの比表面積 (Sc) と細孔容積 (Vc) を下記の式により算出した。

$$Sc = S / (1 - X) \text{ ----- [1]}$$

$$Vc = V / (1 - X) \text{ ----- [2]}$$

S:古紙活性炭の比表面積

V:古紙活性炭の細孔容積

X:灰分量比

上記の式を用いて計算した比表面積及び細孔容積の結果を表2に示す。

賦活温度 ( )	灰分 (%)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	細孔容積 <sup>1)</sup> (mm <sup>3</sup> /g)	細孔容積 <sup>2)</sup> (mm <sup>3</sup> /g)
850	12.0	759	323	381
900	15.6	966	381	570
950	24.4	1213	448	809
1000	26.2	1701	611	1169
やし殻活性炭	2.4	1066	464	90

<sup>1)</sup>MP法(細孔半径1nm以下)

<sup>2)</sup>DH法(細孔半径1-100nm)

この計算結果から、賦活温度1000 で処理した脱灰分処理活性炭の炭素部での比表面積及び細孔容積は、市販やし殻活性炭(灰分2.4%)の炭素部での比表面積、マイクロ孔容積、メソ孔及びマクロ孔容積と比較して、それぞれ1.6倍、1.3倍及び13.0倍と大きく特にメソ孔及びマクロ孔容積は著しく大きくなった。

このことは、さらに古紙原料の脱灰分が図れればより高比表面積、高細孔容積の活性炭が得られる可能性を示唆している。

### 3.6 脱灰分活性炭のベンゼン、トルエン吸着性能

脱灰分処理活性炭(賦活温度1000 , 比表面積1255m<sup>2</sup>/g)と市販やし殻活性炭のベンゼン及びトルエン吸着実験の結果を図5に示す。

図5から脱灰分処理活性炭及びやし殻活性炭のベンゼン及びトルエンの150分後の除去率はいずれも90%以上であった。また、吸着開始から10分後までの吸着量を初期吸着速度とすれば、ベンゼン吸着では脱灰分処理活性炭0.97 μg/min、やし殻活性炭0.42 μg/min、トルエン吸着では、脱灰分処理活性炭2.17 μg/min、やし殻活性炭1.30 μg/minであった。初期吸着速度で、脱灰分処理活性炭はやし殻活性炭に対してベンゼンで2.3倍、トルエンで1.7倍の値となり、初期吸着性能に優れていることがわかった。

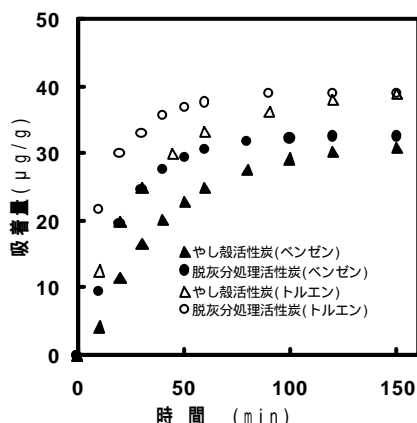


図5 活性炭による気相吸着

次に、脱灰分処理活性炭とやし殻活性炭の平均細孔直径(d)を次式を用いて求めた<sup>5)</sup>。

$$d = \{4 \times V(\text{liq}) / S\} \times 10^3 \quad (\text{nm}) \quad \text{-----} \quad [3]$$

V (liq) : 液体窒素温度における相対圧0.99における窒素(液体換算)の吸着量 (ml)

S : 比表面積 (m<sup>2</sup>/g)

2.4で測定した吸着等温線から相対圧0.99における窒素の吸着量は、脱灰分処理活性炭1.294ml、やし殻活性炭0.473mlである。この値と比表面積を式[3]に代入して、それぞれの活性炭の平均細孔直径を求めた。その結果、平均細孔直径は脱灰分処理活性炭が4.1nm、やし殻活性炭が1.8nmとなった。

この平均細孔直径及び3.4の細孔容積から考察すると脱灰分処理活性炭はやし殻活性炭に比較して平均細孔直径が大きく、メソ孔及びマクロ孔が著しく発達しているため、活性炭粒子内への被吸着分子の初期の拡散が早いのではないかと考えられる。そのため、ベンゼン及びトルエンの初期吸着速度が大きくなったと考えられる。

### 4. まとめ

灰分の原因物質である無機填料を多く含む新聞古紙の脱灰分を試みた。その結果、原料中に含まれる灰分の70%程度が除去できた。また、脱灰分処理した古紙原料を用いて活性炭を作製したところ、賦活温度1000 , 賦活ガス(二酸化炭素)濃度40%、賦活時間1時間で、比表面積1255m<sup>2</sup>/gを有する活性炭を作製できた。なお、脱灰分処理を行うことで、未処理活性炭に比較してマイクロ孔が1.2倍、メソ孔及びマクロ孔が2.0倍増加していた。

さらに、脱灰分処理活性炭に対するベンゼン及びトルエンの気相吸着量を測定した。その結果、初期吸着速度はやし殻活性炭に比較して、ベンゼン及びトルエンいずれも大きかった。これは、脱灰分処理活性炭の平均細孔直径及びメソ孔及びマクロ孔容積が大きいため活性炭粒子内への拡散が早く行われたためと考えられる。

### 参考文献

- 1) 紙パルプ技術協会：紙パルプ製造シリーズ5. 紙料の調整, 105 - 115 (1992).
- 2) 島田勝廣, 東邦彦, 飯田孝彦, 瓦田研介他：東京都立産業技術研究所研究報告, 第2号, 113 - 117 (1999).
- 3) M.Shimada, H.Hamabe, T.Iida, K.Kawarada and T.Okayama : Journal of Porous Materials, 6, 191 - 196 (1999).
- 4) 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫：吸着の科学, 67 - 71 (1991) 丸善書店
- 5) 安部郁夫, 人見充則, 幾田信生, 川舟功朗, 計良善也：炭素, 171, 18 - 23, (1996).

(原稿受付 平成12年8月1日)