ナトリウムベースの SCP 廃液から 粉末活性炭の製造 (第1報)

熱分解生成固形物の水蒸気による賦活

日立造船株式会社技術研究所 長屋喜一, 前田一雄, 仲田俊之

Production of Powdered Activated Carbon from Sodium-based SCP Black Liquor (I)

Production from the Pyrolysis Residue by the Steam Activation

Kiichi Nagaya, Kazuo Maeda and Toshiyuki Nakata

Technical Research Institute, Hitachi Shipbuilding & Engineering Co., Ltd.

High and low concentration wastewaters of organic materials could be usually discharged from the pulp making plants. The former could be the black liquor and the latter could be the washer effluent. The process combined the production of activated carbon from the former and the treatment of the latter with the products is considered an effective system for the wastewater treatment.

In this paper, the method for production of powdered activated carbon from the pyrolysis residue of the sodium-base SCP black liquor by the steam activation was discussed.

The black liquor was pyrolyzed in a current of dry nitrogen at 500°C. The pyrolysis residue and its leaching residue with hot water and/or aqueous hydrochloric acid were activated with steam at 650–900°C.

The activated carbon yields are decreased substantially by increasing the amount of sodium compound existed with the carbonaceous materials in the residue. Sodium compounds have a catalytic ability for the water gas reaction, especially, the water-insoluble sodium compounds combined with carbonaceous materials have the higher ability.

1. 緒 言

パルプ工業は用水型工業であり、パルプ生産1tあたり100~200 m³の水を使用している。特にSCPにおいては排水処理に決定的な手段がなく、各地で大きな努力がなされているのが現状である。筆者らは蒸解廃液の熱分解による処理法を検討してきたが¹⁾²⁾³⁾、高濃度廃液のみならず、洗浄水などの処理も含めて、パルプ工場のすべての排水を系統的に処理することが省資源、環境保全の面から有効であると考えてこの研究に着手した。

このような観点から図1に示す排水処理システムが考えられる。すなわち、パルプ蒸解廃液のような有機物含量の高い廃液から活性炭を製造し、その活性炭によって洗浄水などの低濃度の排水の脱色処理を行うと

いう考えである。この目的のもとに、ナトリウムベースの中性亜硫酸法によるパルプ蒸解廃液から、水処理用の粉末活性炭の製造法について検討した。

SCP廃液を500°C以上の温度で熱分解することによって、廃液中の着色成分は分解し、炭素状物質と無機塩が生成することについてはすでに報告した²⁾³⁾。この500°Cでの熱分解生成固形物を原料とし、水蒸気賦活性により活性炭を製造する場合の前処理や賦活温度と活性炭の収率などの関係について検討した。

2. 実 験

2.1. 試料の調整

実験に用いたパルプ廃液は、ラワン材をナトリウムベースの中性亜硫酸法により蒸解して得た廃液である。この蒸解条件を表1に示す。

Fig. 1 System of the wastewater treatment in the pulp making industries

この蒸解廃液を自然循環式濃縮装置により 55~60 wt% まで濃縮し、熱風乾燥機により 110°C で乾燥ボールミルで粉碎して乾燥粉体を得た。この粉体には、ナトリウム元素、硫黄元素がそれぞれ 15.4, 9.5 wt% 含まれていた。この乾燥粉体を管状炉を用いて、窒素気流中で 500°C, 1 時間熱分解し、その生成固形物を本実験の試料とした。

2.2. 活性炭の製造方法

活性炭の製造方法としては、熱分解生成固形物を直接水蒸気によって賦活する方法と、その熱分解生成固形物を温水で洗浄、あるいは塩酸で洗浄後に賦活するという 3 種類の方法を検討した。その実験操作を系統図にして図 2 に示す。

温水洗浄は熱分解生成固形物 10 g に対して 100 ml の割合で蒸留水を加え、10 分間沸とうさせた後、濾紙上で洗浄した。塩酸洗浄は温水洗浄と同様に熱分解生成固形物 10 g に対して 3 規定の塩酸 100 ml の割合で塩酸を加え、10 分間沸とうさせた後、濾紙上で濾

紙に塩素イオンが検出されなくなるまで温水で洗浄した。

水蒸気賦活は、アルミナルツボに固形物を入れ、管状炉内で水蒸気を流しながら、650~900°C の温度範囲で 1 時間の賦活を行なった。

賦活後の固形物は 3 規定の塩酸で洗浄し、さらに沸とう水に数回浸漬し、浸漬液に塩素イオンが検出されなくなるまで十分洗浄した。このようにして得られた残さを活性炭とみなし、これについて活性炭の分析および性能試験を行なった。

なお、この報告においては次の記号によって表示することにする。すなわち、熱分解生成固形物を直接水蒸気によって賦活した場合は、賦活前の固形物（熱分解生成固形物）を A (ORG), 賦活後の残留固形物を B (ORG), 製造された活性炭を C (ORG) とする。同様に温水で洗浄後賦活した場合のそれぞれの固形物を A (H₂O) B, (H₂O), C (H₂O) とし、塩酸で洗浄後賦活した場合には、それぞれを A (HCL), B (HCL), C (HCL) とする。これらの関連を図 2 に示す。

3. 実験結果と考察

3.1. 熱分解生成固形物の前処理

パルプ廃液の乾燥固形物を基準とした熱分解生成固形物 A (ORG) と溶解残さ A (H₂O), A (HCL) の生成量と、それらの固形物のナトリウムおよび硫黄の含有量を図 3 に示す。なお、図中に示された数字はつそぞれの固形物に対する両元素の重量百分率を示している。

この図からわかるように、ナトリウム元素は 500°C の熱分解では全量が熱分解生成固形物に留まり、この

Table 1 Cooking conditions

Wood	Lauan
Chip moisture	35-40%
Digester	Globe digester
Liquor composition	Na ₂ SO ₃ 13.0%/B. D. chip. Na ₂ CO ₃ 2.6%/B. D. chip.
Concentration of liquor	12-13%
Maximum temperature	180°C
Time to max. temp.	1 hr
Time at max. temp.	2 hr
Pulp yields	76-77%

熱分解生成固形物を温水で洗浄しても、約半量の47.9%は溶解残さに留まる。しかし、さらに塩酸で洗浄することによって84.7%のナトリウムが除去できた。

一方、パルプ廃液に含まれる硫黄元素は500°Cの熱分解によって、約半量の49.7%が分解した。また、温水洗浄によって、熱分解生成固形物に含まれる硫黄元素の40.4%が溶解し、塩酸洗浄でも47.1%が溶解するのみで、半量以上の硫黄元素は熱分解生成固形物から、洗浄によって除去することはできず、ナトリウム元素とは異なった傾向を示した。

以上の結果から、洗浄操作によって溶解する成分を検討すると次のようになる。すなわち、500°Cでの熱分解生成固形物を温水で洗浄した場合に溶解する成分は、すでに報告した²⁾³⁾ように、炭酸ナトリウムと硫酸ナトリウムである。ここで、塩酸洗浄した場合の溶解成分を温水洗浄の場合のこれらの無機塩に加えて、硫黄元素の溶解量が温水洗浄と塩酸洗浄にあまり差のないことから、炭酸ナトリウムとして塩酸により溶解するものと仮定して、ナトリウム元素の溶解量から、塩酸洗浄残さA(HCL)の収量を計算した。その結果、A(HCL)の収量は、パルプ廃液の乾燥固形物に対して24.7%になる。しかしながら実際は、図3からわかるように、計算値よりはるかに大きい32.7%という収量で得ら

Fig. 2 Systematic diagram of the experimental procedure

Fig. 3 Pyrolysis residue and its leaching residue with hot water and/or hydrochloric acid.

Fig. 4 Steam activation of the residue

れている。したがって、このことは、塩酸洗浄によって無機塩のような形でナトリウム元素が溶解しないことを示している。

筆者らがさきに報告した SCP 廃液の熱分解に関する研究²⁾³⁾では、熱分解生成固形物には温水中に溶けないナトリウム化合物が形成されていること、また、その熱分解生成固形物の温水不溶成分に含まれるナトリウム元素と硫黄元素の両元素間には、無機塩にみられる化学結合のような関係はなく、熱分解によって生成した炭素状物質に単独でなんらかの結合状態で存在するという事を述べたが、上記の結果もこれを支持している。

したがって、溶解残さ A (HCL) と A (H₂O) との収量の差は、温水不溶性のナトリウム化合物が塩酸によってイオン交換されたような形態で溶解することに起因するものと考えられ、実際の A (HCL) の収量はこの考え方に矛盾を生じない。

3.2 活性炭の収率

熱分解生成固形物 A (ORG), その温水洗浄残さ A (H₂O), および塩酸洗浄残さ A (HCL) を水蒸気ふん囲気中で 650~900°C の温度範囲で 1 時間処理した。この水蒸気賦活の状態をモデル化して図 4 に示す。この図はパルプ廃液乾燥固形物を基準として示しており、実線で囲まれた部分がそれぞれ A (ORG), A (H₂O), A (HCL) を示し、その実線で囲まれた部分のうち、活性炭と塩酸可溶成分と表わされた部分が賦活後の残留固形物 B (ORG), B (H₂O), B (HCL) を示している。

熱分解生成固形物を直接水蒸気で賦活して得た残留

固形物 B (ORG) は、賦活容器内で塊となって容器に固着した状態で得られたが、残留固形物 B (H₂O), B (HCL) は、一部の極端に収率の低い場合を除いては、賦活容器に付着することもなく、賦活前の溶解残さと同じような粉体として得ることができた。これは熱分解生成固形物 A (ORG), 洗浄残さ A (H₂O), A (HCL) に含まれるナトリウム化合物が溶融して、その含有量が高い場合には凝集固化したことによるものと考えられる。

なお、賦活後の残留固形物 B (ORG), B (H₂O), B (HCL) を塩酸で洗浄した結果は、図 4 からみわかるように、パルプ廃液乾燥固形物を基準として、塩酸可溶成分がそれぞれ 36.3, 12.2, 5.8% 含まれていた。

この賦活後の残留固形物を塩酸で洗浄し、塩酸可溶成分を除いたものを活性炭とみなし、活性炭の性能試験を行なった。この活性炭の収率をパルプ廃液乾燥固形物に対する重量百分率で図 5 に示す。

この図からわかるように、同じ賦活温度で比較すると、熱分解生成固形物を直接水蒸気で賦活して製造した活性炭 C (ORG) の収率が一番低く、塩酸洗浄残さから製造した C (HCL) の収率が一番高いという結果になった。

水蒸気ふん囲気中での熱分解生成固形物 A (ORG), 洗浄残さ A (H₂O), A (HCL) に含まれる炭素状物質のガス状物質への分解過程は、(1)水性ガス反応による分解、(2)炭素状物質そのものの熱分解によるガス化が考えられ、熱分解生成固形物 A (ORG) の場合にのみ、上記の 2 つの分解反応の他に、賦活時に炭素状物質と共に硫酸ナトリウムが存在しているので、この

Fig. 5 Activated carbon yields
The dotted line and the dot-dash-line are corresponding the yields which were corrected by equation (3) and (1)

硫酸塩を炭素状物質が還元して、一酸化炭素や二酸化炭素として分解する反応が加わる。

この硫酸塩の炭素状物質による還元は種々の反応が考えられるが、賦活後の残留固形物 B (ORG) に亜硫酸塩やチオ硫酸塩が含まれていなかったことから、次の反応が支配的であると考えられる。

硫酸塩の還元反応を(1)式の反応と考えると、硫酸塩 1 モルに対して炭素 4 モルが消費され、(2)式の反応まで進むと考えると、(3)式で考えることができ、硫酸塩 1 モルに対して炭素 2 モルが消費されることになる。一方、500°C での熱分解生成固形物 A (ORG) には、すでに報告したように、パルプ廃液乾燥固形物に対して、硫酸ナトリウムが 6.21 wt% 含まれている²⁾。したがって、この硫酸ナトリウムが還元されるときに消費される炭素量は、パルプ廃液乾燥固形物を基準として、1.55~3.10 wt% に相当する。

また、熱分解生成固形物に関する研究結果²⁾³⁾ から、硫黄酸化物の還元反応は、600~690°C の温度範囲で、しかも熱分解ふん囲気に影響されることなしに炭素状物質によって還元されることがわかっている。そこで、活性炭 C (ORG) の収率を、硫酸ナトリウムが賦活時に共存しないと考えた場合の収率に補正した。その補正結果を図 5 に、硫酸ナトリウム 1 モルに対して炭

素が 2 モル消費する場合を点線で、硫酸ナトリウム 1 モルに対して炭素が 4 モル消費する場合を一点鎖線で示した。

さらに、SCP 廃液の乾燥固形物の熱分解は、その熱分解ふん囲気に水蒸気が含まれている場合と、含まれていない場合の生成固形物の収量には大きな差があること、また、水蒸気が含まれていない場合には、500°C 以上の熱分解温度でその収量があまり変化しないことがわかっている³⁾。このことから、炭素状物質そのものの熱分解によるガス化は、パルプ廃液を 500°C で熱分解したときにほぼ完了し、賦活時におけるガス化の程度は小さいと考えられる。したがって、水蒸気賦活による炭素状物質の分解反応は水性ガス反応と、A (ORG) の場合には、硫酸塩の還元反応による炭素の消費が加わったものと考えられる。そこで、硫酸塩の還元による炭素の消費を補正した活性炭の収率は、水蒸気賦活による水性ガス反応の速度として比較することができる。

図 6 に、賦活に使用した熱分解生成固形物 A (ORG) 洗浄残さ A (H₂O), A (HCL) のについて、図 4 から外そうして求めた炭素状物質 1 g に対するナトリウム元素の量と、前記の補正結果から計算したみかけの水性ガス反応による炭素状物質の分解率との関係を示す。なお、図中の斜線で示した部分が補正結果による分解率である。この図からわかるように、炭素状物質に対して、ナトリウム元素量が多いほど分解率が高く、ナトリウム元素は水性ガス反応に対して触媒効果のあることを示している。

さらに、賦活時におけるナトリウム元素の挙動から、水性ガス反応による炭素状物質の分解については次のように考察される。熱分解生成固形物に含まれる温水不溶性のナトリウム化合物は、その炭素状物質の分解と共に、炭酸ナトリウムなどの無機塩に転換することが確められている³⁾。したがって、水性ガス反応の反応率の低い状態では、温水不溶性のナトリウム化合物が存在するが、反応率が高くなるとほとんどの温水不溶性のナトリウム化合物は、無機塩に転換されていることが予想される。一方、賦活前の状態では、その熱分解生成固形物の前処理方法から考えて、図 6 に示した炭素状物質に対するナトリウム元素の重量比 [Na/C] の値が 0 から 0.25 までの範囲では、温水下溶性ナトリウム化合物のみが存在し、Na/C が 0.25 以上の範囲では、その温水不溶性のナトリウム化合物と無機塩のナトリウム化合物が存在しているものと考えられる。

ここで、図 6 によって、分解率の低い 700°C でのそれぞれの分解率について比較してみると、

$\text{Na/C}=0.25$ (A (H_2O) に相当) での分解率と、 $\text{Na/C}=0.53$ (A (ORG) に相当) の分解率との差は、 $\text{Na/C}=0.08$ (A (ORG) に相当) の分解率と $\text{Na/C}=0.25$ での分解率との差に比べて大幅に小さい。これらの分解率の差を賦活前のナトリウム化合物の形態で考えてみると、前者は無機性のナトリウム化合物の存在量に、後者は温水不溶性のナトリウム化合物の存在量に起因している。一方、ほとんどその温水不溶性のナトリウム化合物が無機塩に転換したと考えられる高温での分解率を考えてみると、図6からわかるように、 750°C と 800°C での分解率は、図上ではほぼ平行な傾向を示している。すなわち、水性ガス反応による炭素状物質の分解は、分解初期の温水不溶性のナトリウム化合物が存在しているときの分解速度が速く、図6に示した傾向はその存在量の差がもたらしたものと考えられる。したがって、水性ガス反応において、ナトリウム化合物は触媒効果があり、なかでも炭素状物質と結合した温水不溶性のナトリウム化合物は無機性のものに比べて触媒効果が高いといえる。

4. 結 言

パルプ工業における排水処理システムとして、パルプ蒸解廃液のような有機性物質の高濃度な廃液から、活性炭を製造し、その活性炭によって、各種の洗浄水のような低濃度の排水の脱色処理を行うことを考え、ラワン材を蒸解したナトリウムベースの SCP 廃液から活性炭を製造する方法について検討した。

SCP 廃液を窒素気流中で、 500°C の温度で1時間熱分解し、その熱分解生成固形物を直接水蒸気で賦活する方法と、温水および塩酸で洗浄してから賦活する方法の3種類の方法について実験した結果、次のことが明らかになった。

(1) 熱分解生成固形物に含まれる炭素状物質の水蒸気による賦活は、賦活時にナトリウム化合物が多量に存在するほど低温で賦活することができる。

(2) この賦活時における水性ガス反応について検討した結果、ナトリウム化合物は水性ガス反応に対して

Fig. 6 Rate of the water gas reaction.
The shaded portions are corresponding the rates which were corrected by equation (1) and (3)

触媒効果がある。とくに、熱分解によって生成された炭素状物質と結合している温水不溶性のナトリウム化合物は、無機性のナトリウム化合物に比べて、触媒効果が高い。

(3) 熱分解生成固形物から活性炭を製造する方法として、上記の結果と賦活後の残留固形物の性状から考えて、熱分解生成固形物を水洗し、温水不溶性のナトリウム化合物を共存させて、水蒸気で賦活することが望ましい。

なお、製造された活性炭の脱色性能などについては第2報で報告する⁴⁾。

参考文献

- 1) 紙野康美・仲田俊之・宮地正明：紙パ技協誌，19 (5) 251 (1965)。
- 2) 仲田俊之・長屋喜一・橘登志夫：紙パ技協誌，24 (12) 637 (1970)。
- 3) 長屋喜一・仲田俊之・橘登志夫・前田一雄：紙パ技協誌，25 (6) 307 (1971)。
- 4) 長屋喜一・前田一雄・仲田俊之：紙パ技協誌，投稿中