ナトリウムベースの SCP 廃液から 粉末活性炭の製造 (第 2 報) 活性炭の性能と稀パルプ廃液処理への適用性

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-base SCP Black Liquor (II) Carbon Activity and Treatment of the Diluted Black Liquor with the Carbon

Kiichi Nagaya, Kazuo Maeda and Toshiyuki Nakata

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

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 in Part 1. In this paper, effects of the method of production on the carbon activity have been discussed.

The adsorptive capacities of the produced carbon were examined with the caramel solution, the Methylene Blue solution and the diluted black liquor, and the surface area was measured by the BET method.

The adsorptive capacities are increased by increasing the degree of gasification, with a corresponding reduction in yields, and by increasing the amount of sodium compounds existed with the carbonaceous materials in the pyrolysis residue and its leaching residue with hot water and/or aqueous hydrochloric acid. The surface area is increased by increasing the degree of gasification, and an effect of sodium compounds on the surface area is not found.

The carbon adsorbs the coloured materials of the diluted black liquor according to the empirical Freundlich isotherm.

1. 結 言

第1報¹⁾で、SCP 廃液の熱分解生成固形物を原料とし、その原料の前処理方法と含まれる炭素状物質のガス化機構との関連から、水蒸気賦活法による粉末活性炭の製造について報告した。

この研究では、蒸解廃液のような有機物含量の高い廃液を原料として、洗浄水などの低濃度の排水の脱色処理に使用する活性炭の製造方法を確立することを目的として、活性炭の製造方法がその性能におよぼす影響を明らかにし、製造した活性炭の稀パルプ廃液の脱色処理に対する適用性を検討した。

2. 実 験

2.1 試料の調整

SCP 廃液を窒素気流中で 500°C で熱分解し、その熱分解生成固形物を直接水蒸気で賦活する方法と、その生成固形物を温水および塩酸で洗浄してから賦活する3種類の賦活方法をとり、製造された活性炭を本実験の試料とした。

なお、本報告は前報¹⁾と同様に、熱分解生成固形物を直接水蒸気によって賦活して製造した活性炭に C (ORG)、温水で洗浄後に賦活した活性炭に C (H₂O)、塩酸で洗浄後賦活した活性炭に C (HCL) の記号をつけて表わす。

2.2 活性炭の性能試験方法

活性炭の性能試験は、日本工業規格“粉末活性炭試験法” JIS K 1470-1967 に従った。

活性炭の表面積は、液体窒素の温度における窒素ガスの平衡吸着量を 10~40 mm Hg の圧力で4点測定し、BET の式²⁾ から計算して求めた。

また、製造した活性炭をパルプ工場から排出される有機物濃度の低い排水の処理に適用するための知見を得ることを目的として、本実験の活性炭製造原料として使用したパルプ廃液を 200 ppm の濃度に調整し、JIS に規定されているカラメル脱色力試験と同様な試験を行なった。すなわち、110~120°C で乾燥した活性炭 0.150 g を 100 ml の三角フラスコ中で、200 ppm のパルプ廃液 50 ml と共に 30 分間振とうして、乾いた濾紙 (5 種 C) で濾過し、濾液の初めの約 15 ml を捨て、そののちの濾液について光電分光光度計で波長 345 m μ の吸光度を測定し、パルプ廃液に対する脱色力を計算した。

さらに、200 ppm のパルプ廃液 50 ml に対して加える活性炭の量を 0.300 g、0.500 g、1.000 g と増加して同様な試験を行ない、あらかじめ測定した波長 345 m μ の吸光度に対するパルプ廃液の濃度との関係から、吸着平衡時における液濃度に対する吸着成分の平衡吸着量を測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 カラメル脱色試験

JIS に定められているカラメル脱色試験の結果を、パルプ廃液乾燥固形物を基準とした活性炭収率に対して図 1 に示す。この図からわかるように、カラメル脱色力は、賦活に際しての炭素状物質のガス化の程度が高いほど、すなわち、活性炭収率が低いものほど高い脱色力を示し、また、同じ収率であっても活性炭の製造条件によって性能に差がみられる。

製造条件が活性炭の性能に及ぼす影響は、パルプ廃液乾燥固形物を直接水蒸気で賦活して製造した活性炭 C(ORG) の性能がもっとも良好で、その固形物を塩酸で洗浄してから賦活して製造した活性炭 C(HCL) の性能がもっとも劣る。さらに、このカラメル脱色力の性能を活性炭収率 12 wt% で比較すると、C(ORG) は 88% の脱色力を有するのに対して、C(H₂O)、C(HCL) はそれぞれ 79%、69% であり、賦活時に共存するナトリウム化合物の量がこの性能に大きな影響を与えていることがわかる。また、活性炭の賦活温度を図 1 中に数字で示したが、賦活温度が直接この脱色性能に影響を及ぼすことはないようである。

Fig. 1 Adsorptive capacity of the activated carbon for the caramel solution.

Fig. 2 Adsorptive capacity of the carbon for the Methylene Blue solution.

3.2 メチレンブルー脱色試験

図 2 に JIS に定められているメチレンブルー脱色試験の結果を示す。この試験結果もカラメル脱色力試験とはほぼ同じ傾向を示し、活性炭収率の低いものが高脱色力を有し、ナトリウム化合物が多量に共存する賦活条件で製造された活性炭が良好な脱色力を示した。

H. G. Barclay らはクラフトパルプおよびナトリウムベース、マグネシウムベース、カルシウムベースの亜硫酸パルプの蒸解廃液を部分燃焼方式で熱分解を行

ない、活性炭を製造する実験を行なった³⁾。その報告によればパルプ廃液中にナトリウム元素を含むクラフトパルプとナトリウムベースの亜硫酸パルプの廃液から製造した活性炭は、廃液中の有機成分に対する活性炭の同収率で比較して、マグネシウムベース、カルシウムベースの亜硫酸パルプの廃液から製造したものよりも、メチレンブルー脱色力において、その脱色性能が非常に優れていたと報告している。この報告や前報で報告したようにナトリウム化合物が水性ガス反応に対して触媒効果があるということ、ならびに上記のようにナトリウム化合物の賦活時に共存することによって脱色性能が異なるということなどから、賦活時に共存するナトリウム元素は活性炭の生成機構に大きな役割を果たしていることは明らかである。

3.3 活性炭の表面積

BET 法で測定した活性炭の表面積と活性炭収率の関係を図 3 に示す。なお、図中にその活性炭のカラメル脱色力%を示した。この図からわかるように、表面積は活性炭収率が低いものほど大きい傾向を示し、賦活時に共存するナトリウム化合物による影響はみられなかった。

○ : (ORG), ● : (H₂O), □ : (HCL)

Fig. 3 Surface area of the activated carbon.

図中に示したカラメル脱色力が示すように表面積と脱色性能には直接的な関係はなく、賦活時にナトリウム化合物が多量に共存する条件で製造した C(ORG) と C(H₂O) は、表面積が比較的小であっても良好な脱色力を示したが、ナトリウム化合物が少ない条件で製造した C(HCL) は、表面積は比較的大きくても脱色力は前者に比較して劣っていた。これは活性炭の製造条件によって活性炭の細孔の形成機構に差があるため、H. G. Barclay らも認めているように³⁾、イオ

ン径の大きいナトリウムイオンやその塩が炭素のグラファイト構造の層間に入り、脱色機能として好ましい細孔形成に寄与したものと考えられる。

3.4 稀パルプ廃液の脱色試験

活性炭を製造した SCP 廃液の稀釈液について、近紫外での吸収スペクトルを測定した。その結果を図 4 に示す。

Fig. 4 Absorption spectrum of the diluted black liquor

このスペクトルからわかるように、この稀パルプ廃液は波長 345m μ 前後の紫色の光をよく吸収するので、この波長での吸光度とパルプ廃液濃度との関係を測定し、パルプ廃液濃度 0~200 ppm の範囲で直線性のある検量線を得た。なお、この検量線の作成にあたっては、カラメル脱色試験の場合と同様に、既知濃度のパルプ廃液を乾いた紙紙 (5 種 C) で濾過し、濾液のはじめの 15ml を捨てて、その後の濾液について吸光度を測定した。

パルプ廃液を 200 ppm の濃度に調整し、この稀パルプ廃液 50 ml に対して製造した活性炭 0.150 g を加え、カラメル脱色試験と同様な操作で波長 345m μ の吸光度から稀パルプ廃液に対する脱色力を求めた。その結果をカラメル脱色力と比較して図 5 に示す。この図からわかるように、カラメル脱色力と稀パルプ廃液に対する脱色力には相関性があり、パルプ廃液の脱色に使用する活性炭はカラメル脱色性能が良好であるもの、すなわち、ナトリウム化合物を多量に共存させて賦活し、製造した C(ORG)、C(H₂O) が高い脱色力を示す。

さらに、この濃度 200 ppm の稀パルプ廃液 50 ml に対して、活性炭の添加量を 0.300, 0.500, 1.000 g と増加し、上記の試験と同様な操作を行なった。この操作により稀パルプ廃液の着色成分の活性炭による吸着が平衡に達したものと考え、稀パルプ廃液濃度の吸

Fig. 5 Relation between the adsorptive capacity of the activated carbon for the diluted black liquor and for the caramel solution.

光度に対する検量線を用いて、吸着平衡におけるパルプ廃液濃度と吸着された物質の量を求めた。その結果を両対数グラフに吸着平衡におけるパルプ廃液濃度〔ppm〕と、活性炭1gに対する吸着された物質のmg数をプロットすると、図6に示したような直線関係が得られた。

したがって、本実験で製造した活性炭は、Freundlichによって提唱された実験等温式⁴⁾にしたがってパルプ廃液を吸着することがわかった。なお、Freundlichの実験等温式は次式によって示される。

$$(X/m) = k \cdot C^{1/n}$$

$$\log(X/m) = \log k + (1/n) \cdot \log C$$

ここで、 X は吸着された物の量、 m は吸着剤の量(ここでは活性炭の量)、 C は吸着平衡における溶液の濃度であり、そして、 k 、 n は実験定数である。なお、 n は通常1より大きい定数で、この定数が大きいものほど吸着性能が優れた吸着剤とされている。

この Freundlich の実験式に従って図6のプロットから実験定数 k 、 n を求めた。その結果を表1に示す。ただし、表1に示した実験定数は (X/m) を活性炭1gに対する吸着された物質のmg数とし、 C はその濃度単位を ppm で表わしたときの定数である。

図6および表1からわかるように、Freundlichの実験式の定数 n は C(ORG)、C(H₂O) については、それぞれ、2.86、2.84 とほぼ等しい値であるのに対し、C(HCL) では1.41 で非常に異なっている。これは活性炭の表面積と脱色力との関係で述べたように、賦活時にナトリウム化合物を多量に共存させて製造した活性炭 C(ORG)、C(H₂O) と、ほとんど存在しない状態で製造した活性炭 C(HCL) とでは活性炭の細孔

Fig. 6 Adsorption of the diluted black liquor by the activated carbon.

Table 1 Constants of the empirical Freundlich isotherm.

Activated carbon	Yield	n	k	Mark in Fig. 6.
C (ORG)	8.71	2.86	5.78	○
C (ORG)	11.61	2.86	5.01	●
C (H ₂ O)	9.88	2.84	2.59	△
C (H ₂ O)	13.33	2.84	2.23	▲
C (HCL)	10.57	1.41	0.48	◎

構造そのものに差があり、このような異なった吸着特性を示したものと考えられる。したがって、この吸着特性から考えても、パルプ廃液の熱分解生成固形物を原料として活性炭を製造する場合にはナトリウム化合物を炭素状物質と共存させて賦活する方法が望ましいことがわかる。

4. 活性炭製造プロセスの検討

SCP 廃液から活性炭を製造するプロセスについて、SCP 廃液の熱分解に関する研究結果⁵⁾⁶⁾と、本研究の結果から、図7に示すような活性炭製造プロセスのブロックダイアグラムを作成した。

パルプ蒸解廃液の濃縮装置の濃縮限度が5~60wt%までと考えられ、その濃縮液を500°Cで熱分解するに必要な熱量を計算すると、含まれる水分の蒸発潜熱と顕熱が、必要熱量の65~70%を占めることになる。そこで、この濃縮廃液の熱分解は乾燥工程と熱分解工程の2つの工程に分けて行なうことが、プロセスの熱効率を向上させる方法として最良と考えられる。

乾燥工程は伝熱効率の高いスプレードライヤーなど

が適当であろう。また、乾燥固形物の熱分解工程は、熱回収の方法によって直接・間接いずれの伝熱方式も考えられるが、もし、間接加熱の伝熱方式による熱分解反応器を採用した場合でも、直接濃縮廃液を熱分解する場合に比較して、導入すべき熱量は非常に少ないので、反応器の規模も小さくできる。また、AST法⁷⁾の問題点の1つである反応塔壁への液滴の付着による腐食も、乾燥固形物を反応器に導入し、比較的低い温度で熱分解することにより、大幅に軽減されることが考えられる。

このようにして得られた熱分解生成固形物から、水蒸気賦活法によって、活性炭を製造するにあたって、賦活温度やその製造された活性炭の性能などを考えると、熱分解生成固形物をそのまま賦活する方法が望ましい。しかし、ナトリウム化合物を多量に共存させて賦活すると、そのナトリウム化合物が溶融し、賦活装置に固着して装置を破損させる恐れがある。したがって、熱分解生成固形物を水洗し、賦活や活性炭性能に最も好ましい効果のある炭素状物質に結合した温水不溶性のナトリウム化合物のみを共存させて賦活することが望ましい。

また、このプロセスにおける無機塩について考えると、熱分解生成固形物を洗浄した液は、硫酸ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合水溶液であり、賦活後の残留固形物を洗浄した液は、炭酸ナトリウムの水溶液である。したがって、これらの水溶液は、熱分解生成ガスや賦活時に発生するガスを燃焼したときの亜硫酸ガスを吸収処理できることはいまでもなく、含まれる硫酸ナトリウムを亜硫酸カルシウムなどで亜硫酸塩に転換する方法⁸⁾をとれば、パルプ蒸解薬品として無機塩を回収することも可能である。

以上の考え方で数件の特許を申請した。そのうち4件の特許が公告されている⁹⁾。

5. 結 言

SCP 廃液の熱分解生成固形物から製造した活性炭のカaramel溶液、メチレンブルー溶液、稀パルプ廃液に対する脱色性能とその表面積を測定した結果、次のことが明らかになった。

(1) 活性炭の脱色性能は、炭素状物質のガス化の程度が高いほど、すなわち、活性炭収率の低いものほど高い脱色性能を示し、また、賦活時にナトリウム化合物を多量に共存させて製造した活性炭が高い脱色能を示すことがわかった。

(2) 活性炭の表面積は収率が低いものほど大きく、脱色力と表面積の関係はみられなかった。

Fig. 7 Schematic flow sheet for the production of the activated carbon from the SCP black liquor.

(3) 製造された活性炭は稀パルプ廃液の着色成分を Freundlich の吸着式にしたがって吸着し、ナトリウム化合物を多量に共存させて製造した活性炭が水処理に好ましい吸着特性を示した。

(4) 前報¹⁾の結果と上記の結果から、SCP 廃液の熱分解生成固形物から活性炭を製造するにあたって、活性炭の性能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、賦活や活性炭性能に最も有効な温水不溶性のナトリウム化合物のみを共存させて賦活する製造方法が望ましい。

(5) 上記の方法で製造された活性炭は、パルプ廃液乾燥固形物に対して 10wt% 前後の収率のものであれば、稀パルプ廃液の脱色処理に利用できる。

参 考 文 献

- 1) 長屋喜一・前田一雄・仲田俊之：紙パ技協誌，投稿中
- 2) S. Glasston and D. Lewis, "Elements of Physical Chemistry (Second Edition)", 丸善, (1961), p.565
- 3) H. G. Barclay and S. Prahace, "A New Pro-

- cess for the Production of Activated Carbon from Spent Pulping Liquors”, Pulp and Paper Research Institute of Canada, Pulp and Paper Reports, P.P.R. No.22, (1969)
- 4) S. Glasston and D. Lewis, “Elements of Physical Chemistry (Second Edition)”, 丸善, (1961), p.567
- 5) 仲田俊之・長屋喜一・橘登志夫: 紙パ技協誌, **24**, (12) 637 (1970)
- 6) 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)
- 7) 紙野康美・仲田俊之・宮地正明: 紙パ技協誌, **19**, (5) 251 (1965)
- 8) 御田昭雄: “各種産業廃棄物処理とその資源化” 日本産業技術振興会, 技術資料, No. 6 (1970)
- 9) 特公昭 48-38002, 特公昭 48-38003
特公昭 48-38325, 特公昭 48-38327

紙パルプ製造技術全書

(既刊分及び発行予定分)

巻数	書名	発行年月	本文ページ数	定価
第1巻	原木・調木	44・9	303	1,800円
第2巻	亜硫酸パルプ・溶解パルプ	41・11	390	売切れ
第3巻	クラフトパルプ・非木材パルプ	42・6	463	売切れ
第4巻	高歩留パルプ・機械パルプ	42・9	258	売切れ
第5巻	パルプ処理および漂白	46・6	372	2,000
第6巻	故紙処理および調成	43・8	221	売切れ
第7巻	和紙の構造・板紙の抄造	43・12	344	1,900
第8巻	紙の抄造	49・6	534	4,000
第9巻	仕上・化繊紙・合成紙・塗工	45・10	546	2,800
第10巻	公害対策	50・1 予定	—	—
第11巻	紙パルプの種類とその試験法 (紙の見本帳付)	44・8	396	2,800
第12巻	パルプ総論	45・4	370	売切れ
第13巻	工場施設・計装・用水	未定	—	—

- ・技術全書は各巻共残部僅少で、当分再版も出来ませんので、お早く御購入されるようお奨め致します。