

論文

新聞古紙より連続的に調製された活性炭の性質

島田勝広* 東 邦彦* 飯田孝彦* 瓦田研介* 田中慎一* 水元和成*
 小坂幸夫* 永嶋 茂* 大塚健治* 伊東洋一* 上野博志* 谷崎良之*
 伊瀬洋昭* 下川利成* 中村 優* 横澤佑治* 広瀬徳豊** 鈴木 勇***

The Properties of activated carbon prepared by continuous method from waste newspaper

Masahiro SHIMADA, Kunihiko HIGASHI, Takahiko IIDA, Kensuke KAWARADA, Shin-ichi TANAKA, Kazunari MIZUMOTO, Yukio KOSAKA, Shigeru NAGASHIMA, Kenji OTUKA, Youichi ITO, Hiroshi UENO, Yoshiyuki TANIZAKI, Hiroaki ISE, Toshinari SHIMOKAWA, Masaru NAKAMURA, Yuji YOKOZAWA, Norimitsu HIROSE and Isamu SUZUKI

Abstract In order to develop a method for reuse of waste paper, activated carbon was prepared from waste newspaper by a continuous method. Adsorption capacity of the activated carbon was measured. Pollutants such as heavy metals in leaching test solutions and in printing inks were determined. The adsorption capacity was almost 70% that of commercial activated carbon. Pollutants in the leaching test solution and the printing inks were found in low concentrations. On the basis of the results, it was concluded that the use of activated carbon caused little environmental impact.

Keywords waste paper activated carbon adsorption capacity heavy metals

1. はじめに

日本における古紙リサイクルは世界の国々の中では高水準にある。しかし、リサイクルに伴う種々の処理によるパルプ繊維の劣化や白色度の低下のため、紙製品への古紙混入率の増加は技術的に限界に近い状況となっている。今後、古紙利用率の増加を図るためには、製紙原料以外への用途開発が望まれている。

東京都立産業技術研究所では、新聞古紙を原料とした活性炭を試作し、市販品とほぼ同程度の吸着性能が得られることを確認した¹⁾。しかし、その製造方法はフェノール樹脂接着剤を用いた古紙ボードを原料としているため工程が煩雑となっている。

そこで本研究では、新聞古紙を連続的に炭化及び賦活する実用的な活性炭製造方法について検討した。また、古紙活性炭の安全性を確認する目的で、炭化物中および印刷インキ中の有害元素(重金属等)の定性・定量分析を行った。

2. 実験方法

2.1 活性炭の製造方法

古紙を原料として活性炭を製造するためには、古紙より炭化物を製造し賦活する必要がある。前報¹⁾では古紙を破碎しフェノール樹脂を用いて熱圧することによりボードを試作し、これを原料として炭化および賦活処理を

行い活性炭を試作した。本研究においてはボード製造工程を省略し、図1に示す手順で連続的に活性炭を製造した。

2.1.1 試料

新聞古紙をクロスカットシュレッダーで破碎し、目抜き2mmの網を通過したものを活性炭用試料とした。

2.1.2 炭化

破碎試料を図2に示すロータリーキルン(炉心管径約50mm, 炉長約750mm)を用いて試料投入口より連続的に投入し炭化した。炭化物は試料取り出し口より連続的に排出した。炭化条件は、窒素気流中(4L/分)炉内温度800とし、破碎試料が炉心管内に約7分間滞留するように装置の傾斜および炉心管の回転数を調整した。

2.1.3 賦活

炭化と同型のロータリーキルンを用いて連続的に試料投入口より炭化物を投入し賦活した。賦活条件は、二酸化炭素と窒素の混合気流中(2L/分)で行い、二酸化炭素濃度100, 60, 30%(体積比)とした。古紙炭化物が炉心管内に約20分滞留するように装置の傾斜および炉心管の回転数を調整した。古紙炭化物の賦活反応は概ね800以上より進行する²⁾。そこで、炉内温度は850, 900, 950, 1000の4条件とした。

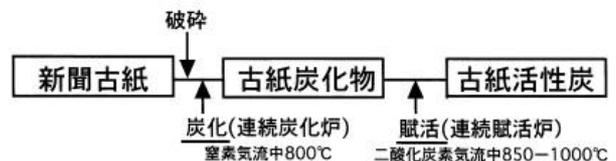


図1 古紙活性炭の製造方法

* 古紙活性炭プロジェクトチーム

** 城東地域中小企業振興センター

*** 前産業技術研究所

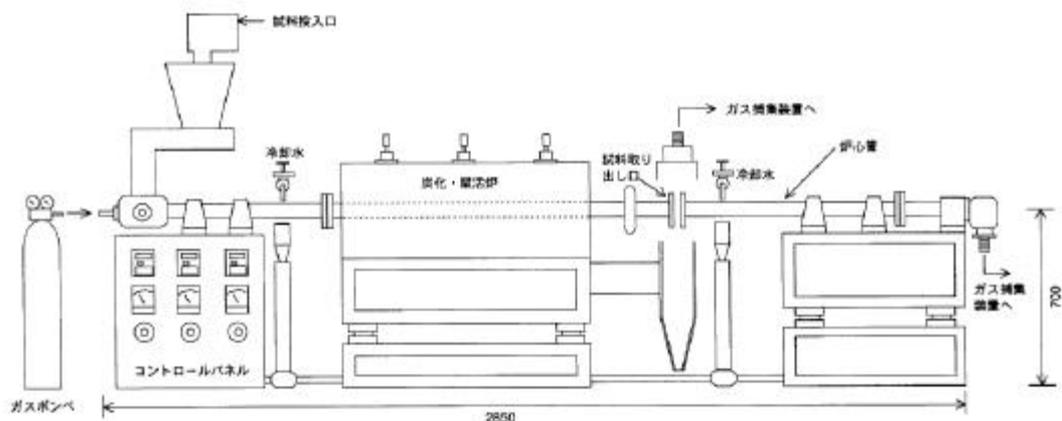


図2 炭化装置(ロータリーキルン)の概要

2.2 吸着性能評価

試作活性炭の吸着性能評価は比表面積およびよう素・メチレンブルー吸着性能により評価した。比表面積は、液体窒素温度における窒素の吸着量を求め、BET式より算出した。また、Rodriguezら³⁾を参考に、窒素の相対圧0.1及び0.96における吸着量がそれぞれマイクロ孔容積、マイクロ孔容積とメソ孔容積に相当するとして、一部の試料についてマイクロ孔容積とメソ孔容積を求めた。よう素及びメチレンブルーの吸着量は、JIS K1474-1994(活性炭試験法)に準拠した。

2.3 活性炭製造過程における有害元素分析

2.3.1 定性分析

活性炭製造過程での炭化物及び活性炭中の有害元素の有無を判定するために発光分光分析法による定性分析を行った。分析用試料は約3mgとし、JIS K 0116(発光分光分析通則)に準じた。

2.3.2 溶出試験

産業廃棄物として処分する場合の有害性を判定するために、活性炭製造過程における新聞古紙、炭化物および活性炭からの有害元素の溶出試験を行った。溶出方法は試料20.0gを1L分液漏斗に入れ、水200mLを加え、これを振とう機で6時間振とうさせた。振とう後ろ紙5Cでろ過し、ろ液を分析用試料とした。この試料50mLを冷却管付セパラブルフラスコに入れ、硝酸10mLを加えて加熱し有機物を分解した。さらに硝酸5mLと過塩素酸5mLを加えて再び加熱し、分解を完全に終了させた。冷却後、溶液を100mLメスフラスコに入れ、水を標線まで加え、この溶液中の有害元素を電気加熱原子吸光法で定量した。

産業廃棄物の判定の溶出試験方法は、環境庁告示13号によって試料と溶媒の重量比が10%として振とうするよう規定されているが、本実験での試料は粉状で嵩があり、水面が確認しにくいことから当溶出方法とした。また、溶出液中の有機物濃度としてTOC(全有機炭素)濃度を測定した。

2.3 印刷インキ中の有害元素分析

2.3.1 試料

新聞社で通常の印刷に用いられている墨のほか、カ

ラー印刷に用いられる藍、紅および黄の3種類を試料とした。成分分析に供したインキ試料を表1に示す。

表1 インキ試料

墨	藍	黄	紅
BI-1	BL	Y	R
BI-2	—	—	—
BI-3	—	—	—

2.3.2 ICP-MS分析

インキ試料を高周波出力200W、酸素流量100mL/分で30時間かけて低温灰化処理した。灰化試料の一定量(約20mg)を精秤した後、高純度硝酸5mLを加え、マイクロウエ-ブ前処理装置を用いて出力600Wで4時間湿式灰化処理を行った。湿式灰化処理後、希硝酸(2+98)を用いて50mLに定容し試料とした。銅を分析する場合には、この試料を100倍に希釈した。ICP-MS分析は、それぞれの試料について半定量分析と定量分析を行った。定量分析は、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、ヒ素(As)、セレン(Se)、カドミウム(Cd)、鉛(Pb)の10元素について行った。主な分析条件は、高周波出力1300W、キャリアガス流量1.2L/分、測定点毎の積分時間0.1秒とした。

2.3.3 蛍光X線分析

試料インキを測定用カプセル中に約4~5g採取し、マイラ-フィルムでカプセルを封入した。つぎに、パラフィルムでカプセル上部を完全にシールドし、蛍光X線分析計の試料室にカプセルを設置した。試料室内を排気した後、蛍光X線測定を行った。測定は、測定時間300秒、照射径10mm、電圧50kV、15kV、試料室内真空、マイラ容器使用、デットタイム28~31%の条件下で行い、データはフォндаメンタルパラメータ法を用いて計算し、相対的な主成分の組成をデュアル測定法で求めた。

3. 結果及び考察

3.1 賦活条件と活性炭収率

古紙炭化物の賦活条件と活性炭収率の関係を図3に示す。ここで、活性炭の収率は、ロータリーキルンへの炭化物の投入量と製造された活性炭の量より算出した。活

性炭の収率は、二酸化炭素濃度及び賦活処理温度の増加により低下した。これは、賦活反応が二酸化炭素濃度及び反応温度に大きく影響されるためと考えられる。このことから、活性炭製造条件において、温度とともに賦活ガス濃度も重要な因子となると考えられた。

3.1 古紙活性炭の吸着性能

3.1.1 比表面積および細孔容積

活性炭の吸着性能は、大きな吸着有効表面積と微細な孔における毛管凝縮による吸着量の増加にある⁴⁾。そのため、表面積は吸着性能に大きな影響を及ぼす。そこで、種々の賦活条件で試作された活性炭の収率と比表面積の関係を図4に示す。比表面積は活性炭収率の低下により増大し、収率50%で最大値を示した。比表面積の増加は、賦活処理により炭化物表面に微細孔が発達するためで、収率50%以下での比表面積の低下は、過度な賦活により炭化物表面に形成された微細孔の崩壊と活性炭中の灰分量の増加によるものと考えられる。

古紙活性炭および市販活性炭のマイクロ孔およびメソ孔容積を表2に示す。本実験において試作された活性炭は市販活性炭に比較しマイクロ孔容積は小さくメソ孔容積が大きかった。活性炭が高い吸着性能を発揮するためには高い比表面積が必要であり、そのためには半径1nm以下のマイクロ孔の発達が必要となる。しかし、メソ孔領域の細孔が発達した活性炭には、従来のマイクロ孔のみが発達した活性炭にない大型分子の吸着に優れていることが期待できる^{5,6)}。ダイオキシン⁷⁾等分子サイズの大きな物質の吸着にはその分子サイズに対応する大きさの微細孔の発達が必要である。古紙活性炭は市販活性炭に比較し大きな形状の細孔が発達しており、大きな分子の吸着に有利な性能を有すると期待できる。

3.1.2 吸着性能

試作活性炭の収率とよう素及びメチレンブルー吸着量の関係を図5, 6に示す。よう素吸着量は収率50%程度、メチレンブルー吸着量は収率40%程度で最大値を示した。これらの吸着量は古紙ボードを出発原料としパッチ式で試作された活性炭¹⁾より低い値となった。これは、灰分量の増加によるものと考えられる。木材の炭化において速い昇温速度は残炭量を低下させる⁸⁾。本実験のような連続的製造では、試料は高温の炉内に常温から直に進入することになる。つまり、著しく速い昇温速度で炭化されることになる。そのため、残存炭素分が低下し、灰分量比が増加したと考えられる。表3に古紙活性炭と市販活性炭の吸着性能を比較した。本実験により試作された古紙活性炭の吸着性能は市販活性炭と比較して6~7割程度の吸着性能を示した。

3.2 活性炭製造過程における有害元素

3.2.1 含有元素の定性分析

新聞古紙, 800 で処理した古紙炭化物および炭化物からの収率50%の活性炭の定性分析結果を表4に示す。古紙原料から活性炭にかけ比較的多い元素としてアルミニウム(Al), カルシウム(Ca), シリカ(Si), マグネシウム(Mg)が検出された。紙には印刷特性の向上や裏写り防

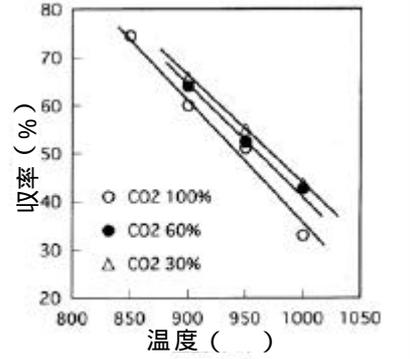


図3 賦活温度と古紙炭化物からの活性炭収率

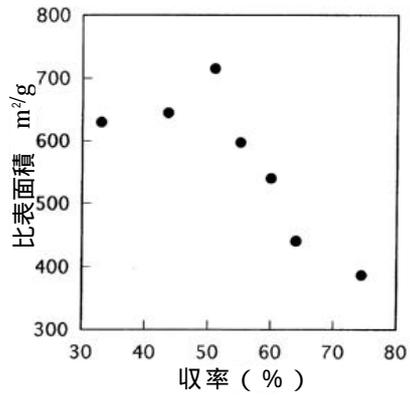


図4 古紙炭化物からの活性炭収率と比表面積

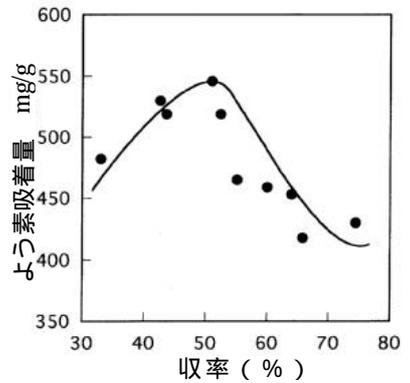


図5 古紙炭化物からの活性炭収率とよう素吸着量

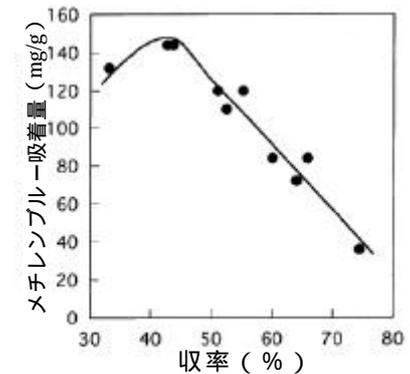


図6 古紙炭化物からの活性炭収率とメチレンブルー吸着量

表2 古紙活性炭および市販活性炭の細孔容積

賦活温度(℃)	細孔容積(mL/g)		細孔容積比(%)		灰分(%)
	マイクロ孔	メソ孔	マイクロ孔	メソ孔	
900	0.223	0.098	69.5	30.5	48.8
古紙活性炭 950	0.211	0.151	58.4	41.6	54.6
1000	0.233	0.287	44.8	55.2	60.3
市販活性炭 試薬	0.425	0.062	87.2	12.8	2.4
市販活性炭 ヤシ殻	0.453	0.225	66.8	33.2	1.1

表3 古紙活性炭および市販活性炭の吸着性能

活性炭	よう素吸着量 mg/g	メチレンブルー吸着量 mg/g	比表面積 m ² /g
ヤシ殻活性炭	1040	190	830
試薬活性炭	1010	220	1000
古紙活性炭	550	150	720

表4 炭化物および活性炭の含有元素

試料	やや多量	少量	微量	極微量
新聞古紙		Al, Ca, Si, Mg, Fe, Ti, Na		Cu, Mn, Cr
炭化物(800℃)	Al, Ca, Si	Mg, Fe	Ti, Na, Cu	Mn
活性炭(950℃)	Al, Ca, Si, Mg	Ti, Na, Cu, Fe	Mn	

止のためタルク、カオリン、ホワイトカーボン(SiO₂), CaCO₃等各種の無機物を添加しており⁹⁾, これら元素は添加物に由来するものと考えられる。原料の新聞古紙中には Cu, Cr が極微量検出された。炭化物および活性炭では Cu の濃度が高くなり、一方 Cr は検出されなかった。新聞古紙が炭化物や活性炭になる過程で、原料の容量が減少し、これらの元素濃度が濃縮あるいは加熱による元素の揮散が影響していると考えられる。

3.2.2 有害元素の溶出

古紙活性炭製造過程の新聞古紙、炭化物及び活性炭の有害元素溶出試験結果を表5に示す。溶出液中の有害元素は、Cu, Pb, Cr 及び Cd が検出されたが、これらの値は特別監理産業廃棄物の埋立処分に係わる判定基準(総理府令5号)以下の濃度であり、産業廃棄物として管理型処分場での埋め立てが処分が可能であった。

一方、土壌の環境汚染に係わる法制度の中で、土壌環境基準(環境庁告示46号)が溶出試験の値で設定されており、全国の土壌環境の目標値となっている。古紙炭化物や活性炭の溶出試験の値は、この土壌環境基準以下であることから、古紙炭化物や活性炭の土壌圏での活用も可能と考えられる。溶出液中の TOC 濃度は、材料の加熱により溶解性の有機物が揮散または炭化するため、加

熱工程の多い活性炭で低くなったと考えられる。

3.3 印刷インキ中の有害元素

ICP-MS の半定量分析の結果、ナトリウム(Na), Mg, Al, Si, Ca, Cu, Ni, Zn の8元素が副成分として確認できた。それ以外の元素についてはインキ生試料換算で1 µg/g 以下であった。半定量分析で確認できた元素のうち Cu, Ni, Zn と、その他の有害元素 Cr, Mn, Co, As, Se, Cd, Pb の7元素について定量分析を行った。この分析結果を表6に示す。Cu に関しては、インキの色によっては使用成分に含まれるため、17,000 µg/g とかなり高濃度に含まれるものも存在した。一方、インキの明らかな構成成分とは考えにくい Zn が、1.6~620 µg/g と測定元素の中では比較的多く存在していた。Cu, Zn 以外の元素は、検出限界以下の濃度から十数 µg/g までの間に分布していた。

蛍光X線で検出された元素の構成比を表7に示す。藍および墨インキに Cu が、赤色インキに S が、カラーインキには Ca および Zn が、墨には Cu および Al の存在が認められた。

Cu が最も多く検出されているのは青色インキであった。青色顔料として広く使用されているシアニンプルー(Cyanine Blue A-1650: C₃₂H₁₆CuN₆)は Cu の含有率が11.03%と多く、炭化物や活性炭から溶出された Cu はシアニンプルーに起因すると考えられる。また、赤色インキには、イオウ(S)および Ca の存在が認められている。赤色顔料に広く使用されているカーミン(Carmine 6b-4 01: C₁₈H₄N₂O₆S·Ca)は S の含有率が高く、赤色インキにはカーミンが含有していると推察できた。その他重金属元素等、懸念される成分では、カラーインキに Zn が数100ppm 程度含有されているが、Pb, バナジウム(V), Cr, Mn, Co, Ni, Se, アンチモン(Sb), As 等の有害元素は、いずれの試料についてもその含有は極めて低く、環境への影響に特に考慮する必要は認められなかった。

表5 炭化物および活性炭からの有害元素溶出量

試料	(µg/L), TOCは(mg/L)							TOC
	Cu	Pb	Cr	Cd	Se	As		
新聞古紙	3.2	0.6	1.0以下	0.1以下	10.0以下	15.0以下	180	
炭化物(800℃)	1.2	0.4	7	0.1以下	10.0以下	15.0以下	140	
活性炭(950℃)	0.3	1	1.7	0.4	10.0以下	15.0以下	26	

表6 ICP-MSによるインキ中の有害元素

元素	BI-1	BI-2	BI-3	BL	Y	$\mu\text{g/g}$	
						R	R
Cr	0.63±0.02	0.38±0.03	2.16±0.06	2.32±0.15	0.50±0.03	0.67±0.07	
Mn	0.34±0.02	0.36±0.02	0.37±0.01	12.00±0.22	1.20±0.04	1.50±0.08	
Co	1.65±0.07	0.91±0.04	0.87±0.04	<0.06	<0.02	0.04±0.01	
Ni	14.00±0.63	8.14±0.43	8.15±0.26	1.45±0.05	0.12±0.01	0.38±0.03	
Cu	800±32	1300±32	610±18	17000±420	0.32±0.02	32.00±1.38	
Zn	3.30±0.15	2.60±0.12	1.60±0.06	620±11	290±8.00	420±16	
As	0.51±0.03	0.37±0.00	0.23±0.01	<0.05	<0.05	0.03±0.01	
Se	<0.05	0.06±0.04	<0.07	0.70±0.22	0.13±0.05	0.20±0.05	
Cd	<0.01	<0.01	<0.02	0.11±0.01	<0.01	0.03±0.01	
Pb	<0.13	<0.12	0.55±0.02	<0.32	0.14±0.01	<0.16	

表7 蛍光X線によるインキ中の元素の構成比(%)

試料	Al	S	Ca	Fe	Cu	Zn
BI-1	45.7	-	-	0.7	53.7	-
BI-2	44.7	-	-	-	55.4	-
BI-3	-	-	-	1.4	98.5	-
BL	-	-	6.1	0.3	89.7	3.9
Y	-	-	22.7	9.5	-	67.8
R	-	82.7	10.2	1.2	-	5.8

4. ま と め

新聞古紙を破碎し、連続的な処理で炭化および二酸化炭素で賦活することにより活性炭を試作した。試作活性炭の吸着性能、試作過程での試料からの重金属等の有害元素の溶出および新聞用インキに含まれる有害元素の分析を行った結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 新聞古紙を破碎し、連続的に炭化および賦活する活性炭製造は可能であった。
- (2) 本実験で試作された活性炭は、炭化物からの収率約50%であり、概ね市販活性炭6~7割程度の吸着性能を示した。
- (3) 古紙炭化物および活性炭からの重金属元素等の有害元素の溶出量は少なく、特別管理廃棄物の判定基準以下であり、管理型処分場での埋め立て処分は可能であった。また、土壌環境基準以下であり、土壌圏での利用にも期待が持てた。
- (4) 新聞印刷用インキ成分において、青色インキにCu、赤色インキにSおよびCaの存在が認められた。また、カラーインキにZn、黒インキにFeの含有が認められた。その他の有害元素は含有量が極めて低く、環境への影響に特に考慮する必要は認められなかった。

本研究は東京都清掃研究所との共同研究の一部である。

参 考 文 献

- 1) M. Shimada, H. Hamabe, T. Iida, K. Kawarada and T. Okayama: Journal of Porous Materials, 6, 191-196 (1999).
- 2) 島田勝広, 飯田孝彦, 瓦田研介, 浜辺久嗣, 岡山隆之: 東京都立工業技術センター研究報告, 第27号,

96(1998).

- 3) F. Rodriguez-Reinso, J.D. Lopez and C. Berenguer: Carbon, 20, 513-518 (1982).
- 4) 真田雄三, 鈴木基之, 藤本薫: 活性炭, 2, 講談社(1993).
- 5) 北川浩: 工業化学雑誌, 74, 1981-1986(1991).
- 6) 玉井久司, 小島重行, 池内真貴子, 水取重司, 金田隆義, 安田源: 炭素, No. 175, 243-248(1996).
- 7) 長野: クリモトテクニカルレポート, No. 39, 2-8(1998).
- 8) C. E. Martin, K. R. Purdy, C. A. Dubayeh, C. P. Kerr and T. D. Garr: Journal of Applied Biochemistry and Biotechnology, 28, 21-32(1991).
- 9) 紙パルプ技術協会: 紙パルプ製造シリーズ5. 紙料の調成, 105-115(1992).

(原稿受付 平成11年8月9日)