

2002 年度 修士学位論文

古紙の炭化過程とその特性  
Carbonization of used paper and  
its characterization

高知工科大学 大学院 工学研究科 基盤工学専攻  
物質環境システムコース  
1055027 坂輪研究室 山崎和紀

## 目次

<b>1 序論</b>	<b>5</b>
1.1 古紙の背景	5
1.2 従来 of 古紙の利用法	6
1.3 研究目的	7
1.4 本論分の構成	7
1.5 本研究の位置付け	7
1.6 参考文献	12
<b>2 古紙炭化物の背景</b>	<b>13</b>
2.1 緒言	13
2.2 紙(古紙)について	13
2.3 紙の製造法	15
2.4 古紙炭化物の特性	16
2.5 古紙炭化物と一般炭との比較	16
2.6 参考文献	19
<b>3 古紙の熱分解挙動</b>	<b>20</b>
3.1 緒言	20
3.2 実験	20
3.2.1 熱分析による重量減少	20
3.2.2 熱分析による体積変化(収縮)	20
3.3 結果と考察	20
3.3.1 熱分析による重量減少	20
3.3.2 熱分析による体積変化(収縮)	22
3.3.3 昇温速度による微分曲線の変化	23
3.3.4 微分曲線から考察する古紙の熱分解過程	24
3.4 結言	27
3.5 参考文献	28
<b>4 古紙炭化物の気孔</b>	<b>29</b>
4.1.1 緒言	29
4.1.2 実験(気孔の計測)	29
4.1.2.1 SEMによる古紙炭化物の気孔観察	29
4.1.2.2 古紙の気孔量の計測	29

4.1.3	結果と考察	30
4.1.3.1	SEMによる古紙炭化物の気孔観察	30
4.1.3.2	古紙の気孔量の計測	31
4.1.3.3	古紙の表面積の計測(BET法によるミクロ気孔)	33
4.1.3.4	古紙の気孔量の計測(ゲーリュサック比重瓶測定)	33
4.2.1	実験(古紙炭化物の物性)	34
4.2.1.1	古紙炭化物の作成	34
4.2.1.2	嵩密度と強度の測定	34
4.2	古紙炭化物の物性	34
4.2.1.3	昇温速度と強度の関係	34
4.2.2	結果と考察	35
4.2.2.1	古紙炭化物の成形圧と気孔量及び、嵩密度と気孔量	35
4.2.2.2	古紙炭化物の強度と気孔量	37
4.2.2.3	昇温速度と強度の関係	38
4.3	結言	39
4.4	参考文献	40
5	炭化ガス計測	41
5.1	緒言	41
5.2	実験	42
5.2.1	ガス定性	42
5.2.2	定量分析	42
5.2.3	セルロース分子を炭化することによるメタン発生メカニズム	43
5.2.4	連続炉の検討	44
5.3	結果と考察	44
5.3.1	ガス定性	44
5.3.2	定量分析	45
5.3.3	セルロース分子を炭化することによるメタン発生メカニズム	46
5.3.4	連続炉の検討	47
5.4	結言	51
5.5	参考文献	51

6 総括	52
7 謝辞	53

## 1 序論

### 1.1 古紙の背景

世界において紙の生産量が益々増大しており、総生産量は3億2000万tである。Fig.1-1<sup>1)</sup>に示す世界各国の生産量を見ると日本はアメリカに次ぎ世界2位の紙・板紙の生産国となっている。世界を見渡すと米国、西ヨーロッパなどの先進国に集中している。そして我が国では年々その生産量も増加している(Fig.1-2)。国民一人当たりの消費量(Fig.1-3)<sup>2)</sup>トップはフィンランドの350kgであり、日本は250kgである。それに対し発展途上国である中国は26kgであり、インドでは4kgである。だがこの数値は時間と共に間違いなく先進国との差を縮めていくと考えられる。これらの途上国も生活文化が向上するにつれ、今後益々紙の需要が増大していくことは明らかである。

紙の生産、消費に伴いリサイクル活動も重要になってくる。海外に目を向けると、諸外国でも古紙のリサイクルは現在盛んに行われており、ドイツやオランダまたNIESなどでもリサイクル率は50%以上である。我が国は前記のような背景から紙のリサイクル分野に関してはリーダーとして率先していくべき任がある。日本の古紙回収の現状は分別回収に対する行政側である各自治体の指導の徹底や、リサイクル技術の高度化に伴い、古紙リサイクルに関しては先進国といえる。統計から見ても1997年から古紙利用率を回収率が上回っており(Fig.1-4)<sup>1)</sup>、紙生産の際に古紙を50%以上使用している。古紙のリサイクルの過程は粉碎、防塵、脱墨、漂白などの過程を経て完成する。この過程において全ての古紙を混ぜて良いのではなく、紙にもグレードがあり、程度の低い古紙等が混入していると再生が不可能である。そしてリサイクル後の古紙の強度を維持する術は古紙繊維の損傷を防ぐことである。その為ある程度のバージンパルプを入れることが必要である。

製紙原料として使用しているバージンパルプの原料は主に発展途上国の熱帯雨林である。熱帯雨林の減少率(Table.1-1)は9,291,000haにも達している。特に日本は外国木材を多く利用している(Fig.1-5)<sup>2)</sup>ので外国の熱帯雨林の減少に目をむけることが重要である。木材のうち53%は薪炭材として用いられているが、これは石油などの化石資源を十分に使用する

ことができない発展途上国では避けられないことである。そして約 17%が建材に、約 7%が製紙原料として用いられている。このような森林資源を消費するということは、地表の砂漠化とCO<sub>2</sub>の増加も同時に進行することになる。古紙は純パルプを用いて紙を生産する時より 20%程のエネルギーで生産することが可能である。紙は木材パルプ繊維が弱い水素結合により結びついた材料であるため、水に浸し、解離すれば比較的弱いエネルギーで再び一本のパルプ繊維に戻すことができるためである。紙のリサイクルを進めることは地球温暖化の抑止にも繋がることである。このように古紙を再生へと用いることにより 5 回程度の再利用が可能となり(それ以降では繊維長が短くなり強度が低下し、角質化により脆化性が上がる)、その結果パルプの需要の抑制にも繋がる。今後、発展途上国では益々紙の利用が予想されるので、その時期がくる前に先進国がリサイクルシステムを充実させ、発展途上国にも優れたリサイクルモデルを追従させる形をとることが重要である。

さて 5 回以上リサイクルした古紙の現状はというと焼却処分されているというのが現実である。今後、世界各国において、古紙のリサイクルが盛んになるにつれ、リサイクル不可能な古紙も大量に排出されると考えられる。そこで、低質古紙のあらたな利用方法を模索することが重要である。リサイクルの副産物ということもあり、環境調和型の製品や材料にする必要がある。

## 1.2 従来 of 古紙利用法

今日において古紙は前述した、再び紙を紙に戻すといった事だけでなく、様々な研究、開発が行われている。新たな利用方法としてはファイバーボードの開発<sup>4)</sup>、多孔質複合材の開発<sup>5-6)</sup>、古紙を原料に用いた活性炭の製造<sup>7-9)</sup>、水銀の吸着<sup>10)</sup>等も検討されている。これらの研究は試作、実験段階であり実用化にはいたっていない。一方で実用化に至っているものもある。新聞古紙をウエスや緩衝材に変換させる技術や、断熱吸音材、(株)読売新聞社などが開発した光触媒和紙などがある<sup>11)</sup>。これらのように新聞古紙に対する、研究者や企業の関心は強く、市場のニーズに答えた製品の開発が必要である。

### 1.3 研究目的

我々は新聞紙を古来より用いられてきた炭化という手段を用いて、それを有効利用することを試みた。現在重点的に検討しているのは砂漠緑化や屋上緑化を担う植物床としての活用である。また植物床としての使用の他にも、炭素としての純度を上げグラファイト化させる検討、また炭化した炭素内の気孔に勾配をつけることによる高付加価値のついた新材料の開発を試みている。現段階としては植物床として活用できることが確認できた。今回の論文では古紙炭化物の物性や、植物床としての活用するにあたっての必要条件、また木炭等との比較、そして炭化における発生ガスの有効利用について検討した。

### 1.4 本論文の構成

始めに2章で紙(古紙)についての記述と、古紙炭化物の特性及び、一般炭との比較を行い、3章では古紙が熱を加えることによりどのような変化をしめすのかを熱分析システムにより観察した。また4章ではSEMにより炭化した古紙(以下より古紙炭化物とする)の観察と古紙炭化物の重要な要素である気孔量の温度上昇による変化を調べた。そして気孔が古紙炭化物のどのファクターに依存するかを調べる為、気孔量と嵩密度、強度との相関関係を調べた。そして5章で炭化におけるガスの有効利用をガスクロマトグラフによって定性及び定量を行った。

### 1.5 本研究の位置付け

大量の紙が製造、消費されるなかで、発生する古紙の問題が浮上している。多くはリサイクルされ再び紙となって利用される。だが現実問題としてリサイクル率は高水準であるものの、リサイクルできない古紙といったものも発生している。本研究ではそれらのリサイクル不能の古紙に、新たな付加価値を付けたものを開発することを目的としている。そこで、古紙が有している物性の解明を行い、その長所を活かした製品を開発することが重要である。さらに環境に負荷をかけずに、新たな材料を開発することが本研究の目的である。

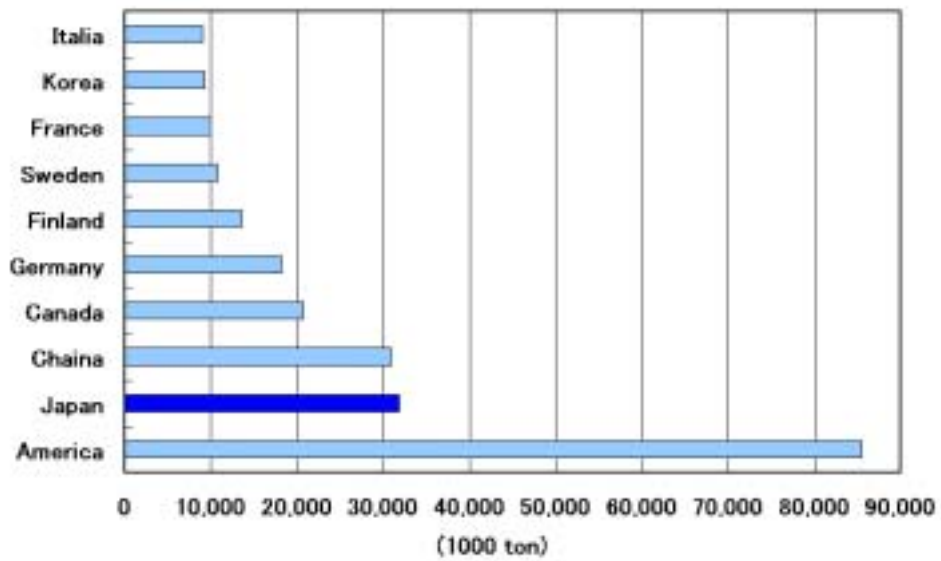


Fig.1-1 Production of paper and paperboards in the world

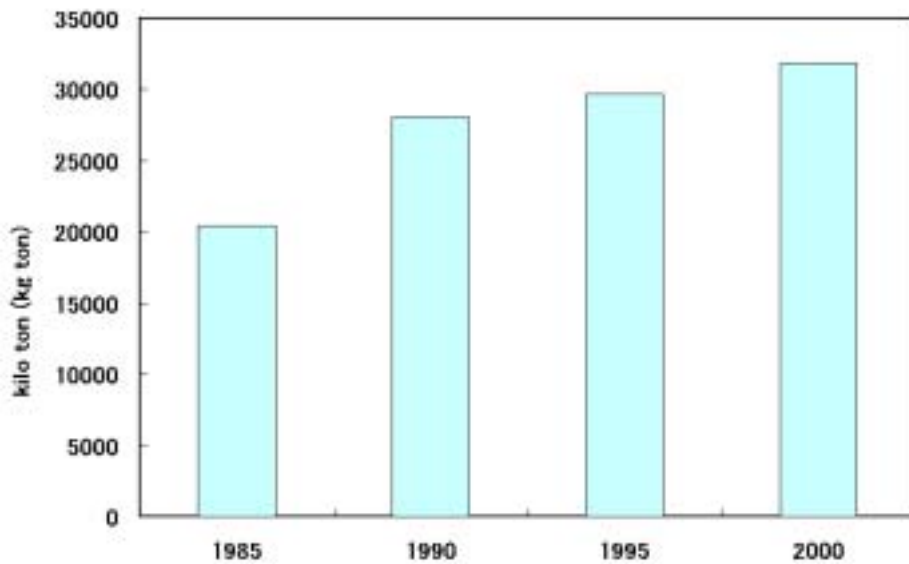


Fig.1-2 Volume production of paper and paperboard (Japan)



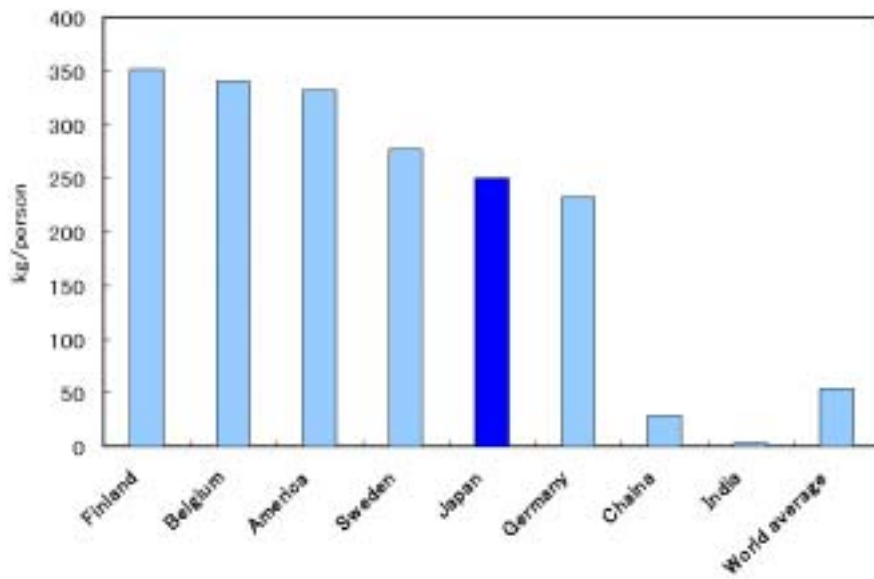
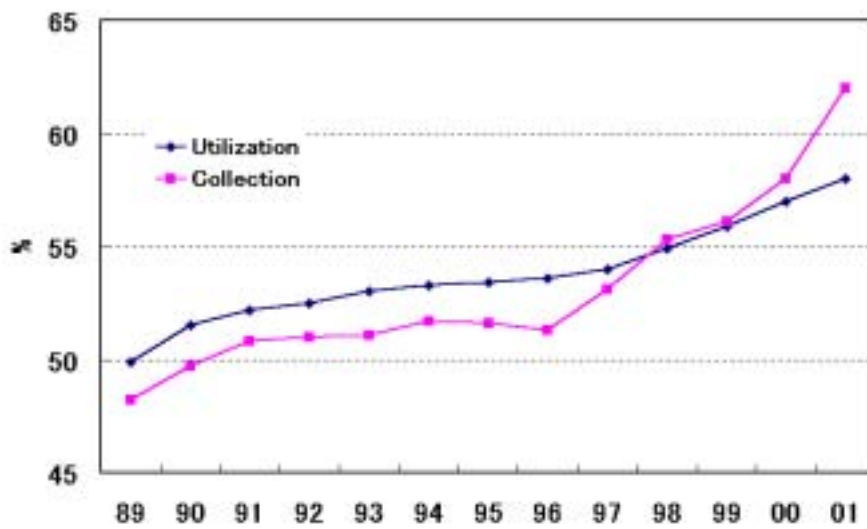


Fig.1-3 Consumption of paper and paperboards for each person



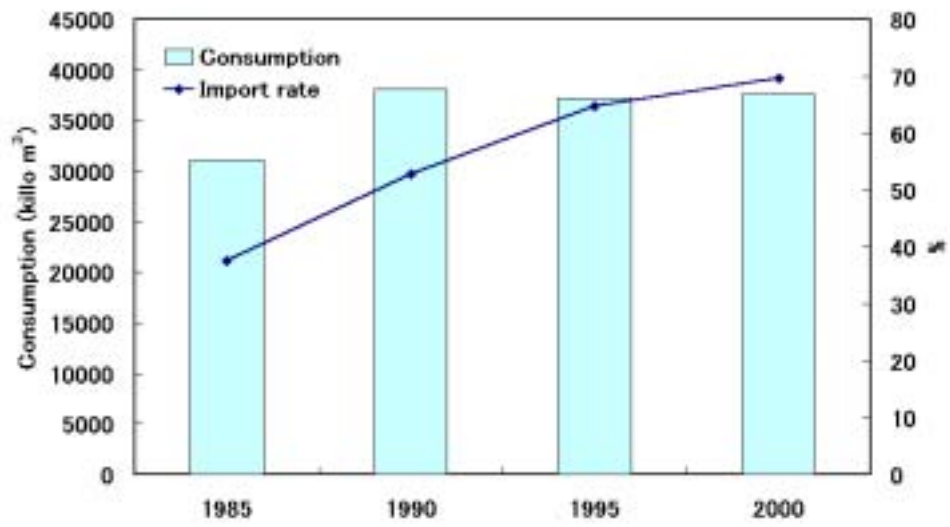


Fig.1-5 Import rate of pulpwood



Fig.1-6 Carbide plant basis

Table 1-1 Increase and decrease of woodland in the world(1999 ~ 2000)

Area	Woodland Area		Area of increase and decrease for P.A	Ratio of increase and decrease for P.A
	1990	2000	1000 ha	%
Africa	702,502	649,866	5,262	0.8
Asia	551,448	547,793	364	0.1
Oceania	201,271	197,623	365	0.2
Europa	1,030,271	1,039,251	881	0.1
North and Cetral Americ	555,002	549,304	570	0.1
South America	922,731	885,618	3,711	0.4
Total	3,963,429	3,869,455	9,391	0.2

## 参考文献

- 1) 経済産業省「紙パルプ統計」
- 2) PPI 誌
- 3) セルロースの材料化学
- 4) 松田敏彦、桜井孝一、富村洋一、細川修二、秋山演亮：第 48 回日本木材学会大会要旨集、594,(1998)
- 5) 原田一夫、江畑進、伊勢哲郎、葛西章、青山政和、石原茂久：第 48 回日本木材学会大会要旨集、675,(1998)
- 6) 伊勢哲郎、山根健司、原田一夫、江畑進、葛西章、青山政和：第 48 回日本木材学会大会要旨集、676,(1998)
- 7) 葛西章、青山政和、伊勢哲郎、山根健司、井出勇、原田一夫、江畑進、石原茂久：第 48 回日本木材学会大会要旨集、677,(1998)
- 8) 島田勝弘、瓦田研介、飯田孝彦、浜辺久嗣、岡山隆之：第 48 回日本木材学会大会要旨集、512,(1998)
- 9) 岡山隆之、成安知樹、大田歌子、富永洋司：第 48 回日本木材学会大会要旨集、513,(1998)
- 10) 青山政和、葛西章、関一人、栗本康司、陳克利、土居修一第 50 回日本木材学会大会要旨集、513,(1998)
- 11) 野村證券、野村週報(2001)0312

## 2 古紙炭化物の背景

### 2.1 緒言

本章は古紙を構成する成分や製造方法による紙の性質の差異を記述する。また古紙を炭化することによるメリットについて、木炭と古紙炭化物との物性の比較を行った。

### 2.2 古紙(紙)について

紙の定義としては「植物由来の繊維を主成分として、水を媒体として濾過作用によってシート状に成形された材料」と定義される。紙の繊維間は主にセルロース水酸基どうしの水素結合、あるいは水分子を介した間接的な水素結合を形成している。紙は繊維間で無数の水素結合を形成することにより、シート状の形状が保たれる。水素結合は、水にひたすことにより簡単に解離される。この点が紙はリサイクルしやすい材料となっている。また紙の構成分子はセルロース(Fig.2-1)<sup>1)</sup>、ヘミセルロース(Fig.2-2)<sup>2)</sup>、リグニン(Fig.2-3)<sup>3)</sup>である(リグニンは構造が複雑な為、その一部を掲載する)。セルロースは我々の身近に存在している物質であり、植物を構成する物質の40~80%ともいわれている。紙の原料はパルプであり、その豊富なセルロースを含んだ材料の恩恵を受け、製造されている。化学構造からいうと、6員環構造のD型ブドウ糖(D-グルコピラノース)が-1,4グリコシド結合した多糖類と定義できる。そしてヘミセルロースは植物の細胞壁を構成する非セルロース系の多糖類である。ヘミセルロースの種類は多様であり、いくつもの形を持ち、糖、高分子の併せ持った性質がある。そして高分子植物繊維の一種であり、植物の体を支えている細胞膜を構成している材料の一つである。反応性はセルロースよりも高く、早く分解される。リグニンは植物の骨格を構成している物質で、植物の成長の過程で合成される<sup>4)</sup>。リグニンは高分子の無窒素有機化合物であり、セルロース組織の中に存在し、その結合を結びつける物質である。したがってリグニン含有量が多い植物ほど強度が増し、風水や対虫外性が強くなる。リグニンは紙製造にあたり、光や酸素で黄色化する等、保存性が悪い。しかし繊維としては剛直であり、紙は隙間が多くなる。隙間が多いということは紙の軽量化にもつながり、光が乱反射する領域が増えるので不透明性が付与される<sup>5)6)7)8)</sup>。さらに隙間にはインクが吸収され

やすい。これらのリグニン独特の特性を活かしたのが新聞紙である。

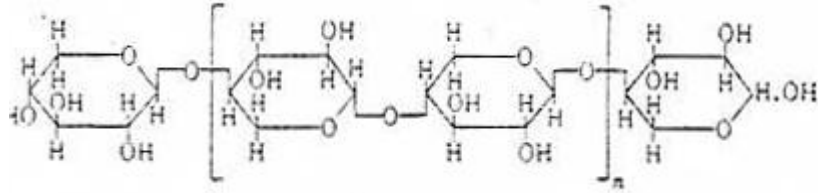


Fig.2-1 Cellulose

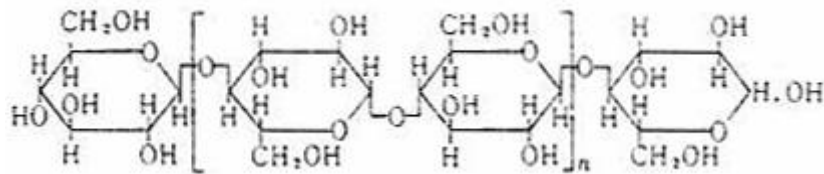


Fig.2-2 Xylan(Hemicellulose)

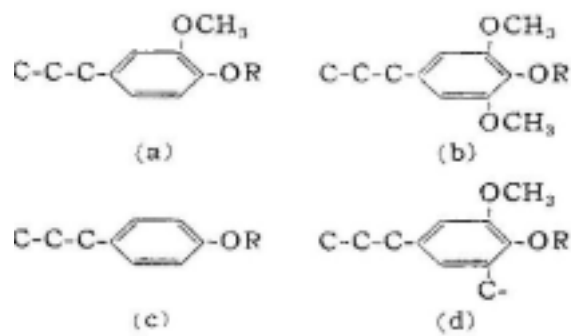


Fig.2-3 Lignin

### 2.3 紙の製造法

工業的に製紙する際は主に以下の2点の方式で行われる。今回の実験で用いた古紙は機械パルプ化法により作られたものと考えられる<sup>9)</sup>。化学パルプと機械パルプの製造工程による成分の差を Fig.2-4 に示す。

#### 化学パルプ化法

代表的な化学パルプ化法はクラフト法であり、水酸化ナトリウムと水酸化ナトリウムを含む水溶液と木材チップを 170 で 2-3 時間処理して得られる。その収率は約 50% である。すなわち約半分がクラフト法により失われる。上質紙をつくるにあたり、不必要なリグニンはこの方法で低分子化され溶解除去される。

#### 機械パルプ化法

機械パルプ化法は木材をそのまま、水や水蒸気で処理し、リグニンを軟化させ機械的な力によりパルプ化する。機械パルプは木材成分をそのまま保有しており、セルロースの含有量は 50% 程度であるが、収率は 90% 以上である。だがリグニンを多く有しており上質紙には向かなく、新聞紙や雑誌といったものに使われる。

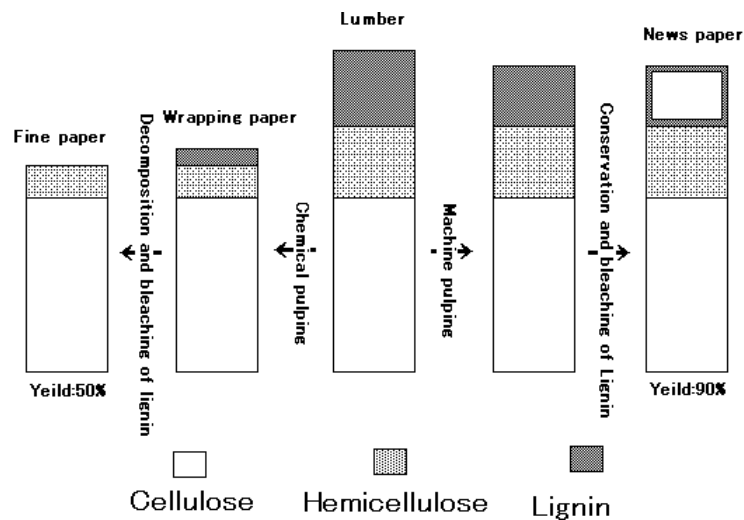


Fig.2-4 Process of paper

## 2.4 古紙炭化物の特性

古紙炭化物とは古新聞などの古紙を炭化させ、それを様々な用途へと使用する目的で開発したものである。現在までにポリマーを用いて活性炭を作製した例はあるが<sup>10)</sup>、古紙から植物床というのは前例が無い。作成方法は古紙を水と共にミキシングしてそれを適当な圧力をかけ成型し、炭化炉にて炭化するというシンプルなものである。古紙炭化物の特性を以下に挙げる。

気孔量が多い

紙の質を問わずに炭化することが可能

成分的に安定(炭化している為、基本的には炭素だけである)

成型が自由

軽量

廃棄の際も、田畑などに撒き、土壌改良剤として用いることが可能

吸着作用により、脱臭、浄化といった作用も期待できる

といったことがあげられる。本研究では古紙炭化物の大量の気孔に着目した。空隙や気孔が存在するならばそこへ植物が根を張れるのではないかと想定し、植物を植えたところ、植物の生育が確認できた。そこで本格的に緑化材料としての検討をするため、古紙炭化物の物性評価を本研究で行った。

## 2.5 古紙炭化物と一般炭との比較

植物栽培床として、使用するにあたり一般的な炭と古紙との差を検討したところ、その差は気孔量であることが確認できた。古紙炭化物は一般的な炭よりもはるかに多い量の気孔や空隙を有していることがわかった。Fig.2-5は古紙炭化物と一般的な炭との気孔量との差を表したものである。このグラフを見ると古紙炭化物は一般的な炭の約6倍の気孔量を有していることがわかる。木炭の気孔であるが木炭の炭化にあたっては元の木材の骨格構造を引き継ぐことになる。木材は仮道管や道管といった大きな孔と、有縁壁孔を備え<sup>11)</sup>、炭化にあたり、その有機的構造をそっくり引き継ぎ決まった形になる。それに対し古紙炭化物はパルプ繊維が複雑に絡まり、構造としてはランダムであり、孔の大きさも様々である。つまり通常の炭では密になりすぎていて植物は根を張ることはで



きないが、古紙炭化物では内部空隙や気孔も豊富なため植物が根が張りやすいと考えられる。また Fig.2-6 に示した、細孔分布も測定したところ 10~100  $\mu\text{m}$  付近に気孔(空隙)が集中していることも確認できた。植物の根毛は約 10  $\mu\text{m}$  と報告されている<sup>12)</sup>。分布はいろいろな要因により変化するので一概にはいえないがこの領域に十分に根毛が入り込めることがわかる。根においては、古紙炭化物は脆性体であり、強度が比較的脆い為根の浸入が容易である。その為根を自由に張り巡らすことが可能である。

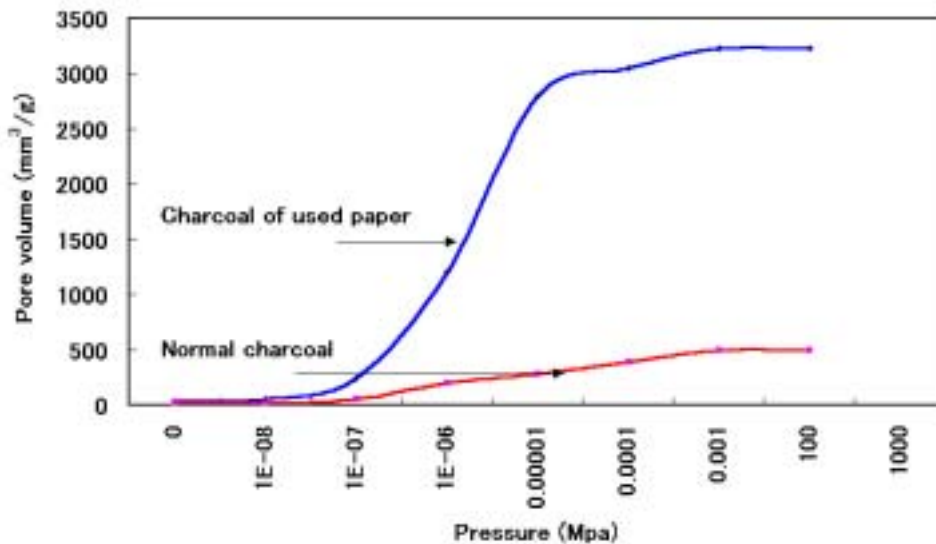


Fig.2-5 The comparison between carbon from used paper and normal charcoal

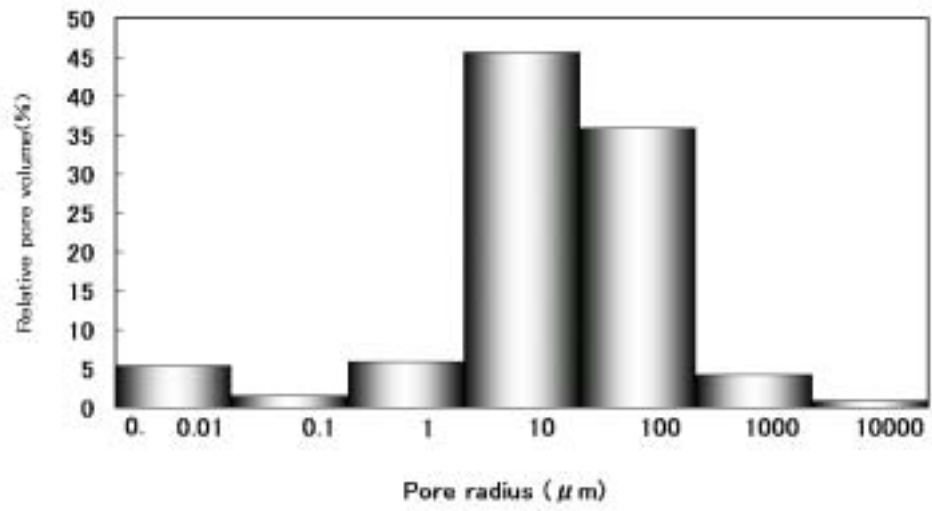


Fig.2-6 Relative pore volume of

参考文献

- 1) 化学大辞典編集委員会 化学大辞典 共立出版株式会社  
402p (2001)
- 2) 化学大辞典編集委員会 化学大辞典 共立出版株式会社  
725p (2001)
- 3) 化学大辞典編集委員会 化学大辞典 共立出版株式会社  
588p (2001)
- 4) 出井利長、木材科学講座 4 化学、海青社、38-46 (1993)
- 5) 金鳳庸、磯貝明、尾崎史彦、臼田誠人、紫外線照射処理に  
おける紙の物質値の変化、紙パ技協誌 42:1165-1170(1988)
- 6) 金鳳庸、磯貝明、尾崎史彦、臼田誠人、紫外線による紙の  
劣化機構、紙パ技協誌、44:242-248(1989)
- 7) 金鳳庸、磯貝明、尾崎史彦、臼田誠人、紫外線照射による  
高収率パルプ含有シートの物性変化、紙パ技協誌、  
43:649-654(1989)
- 8) 金鳳庸、磯貝明、尾崎史彦、臼田誠人、光学的性質の測定  
による図書の劣化度評価、紙パ技協誌 44:1126-1130(1990)
- 9) 磯貝 明 セルロースの材料科学 61-67p (2001)
- 10) Krisztina Laszlo Porous carbon from polymer waste  
materials. Colloids and Surfaces, 15 June 1999, page  
311-320
- 11) 吉野毅、澤辺攻編：木材科学講座 2 組織と木材、  
41-88(1996)
- 12) 森田茂紀、土壌の働きと根圏環境[農業技術体系土壌施肥編、  
第1巻]農山漁村文化協会(1987) 27-36

## 3 古紙の熱分解挙動

### 3.1 緒言

古紙を炭化する過程では熱収縮や重量減少といった物理的変化が起こる。これらの挙動は炭化物の特性を決定する重要な過程である。そこで本章では古紙の温度変化による物理的変化の観察や、熱分析微分曲線から、古紙の熱分解の考察を行った。

### 3.2 実験

#### 3.2.1 熱分析による重量減少

古紙の加熱による、重量変化を、熱分析システム WS002 (株式会社マックサイエンス社製)により測定した。示差熱天秤(TG-DTA)を用いて、Ptパン内に試料 5mg を装填し、200ml/min の流速で窒素ガスを流入させ、不活性雰囲気にした後、昇温速度 5 /min, 10 /min、20 /min で室温から 600 まで昇温させ、温度上昇における重量変化を測定した。測定試料は古紙、セルロース、ヘミセルロースとしてキシラン、そしてリグニンである。

#### 3.2.2 熱分析による体積変化(収縮)

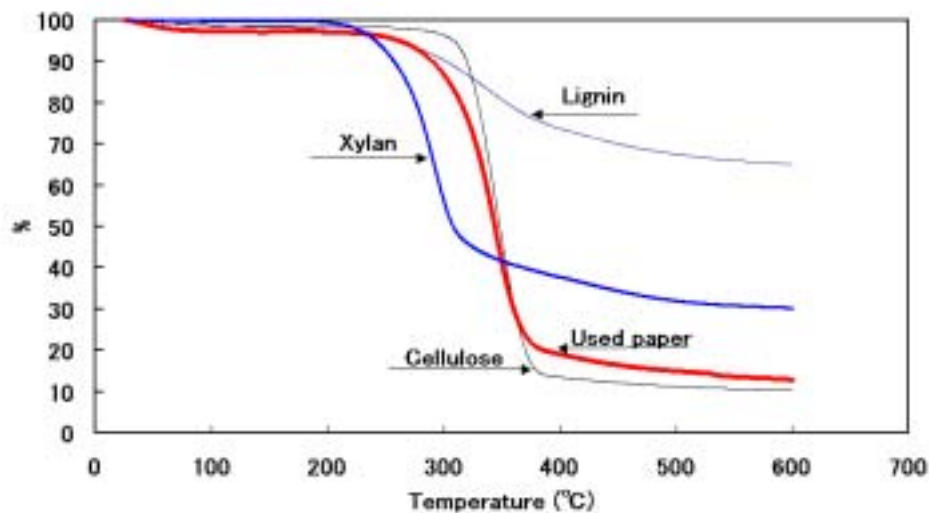
ミキサーに新聞と古紙を入れ、30秒ミキサーにかけた後、円筒形の鉄製ホルダーに入れ、200kgfの圧力をかけ直径20mm、半径30mmに成形した。100 に設定した乾燥機で48時間乾燥させた試料を厚さ3mm、長さ5mmに切り出したものを体積変化の試料とした。そして熱分析システム WS002 (株式会社マックサイエンス社製)を用いて200ml/minの流速で窒素ガスを流入させ、不活性雰囲気にした後、昇温速度10 /min、で室温から600まで昇温させ、温度上昇における体積変化(収縮)を測定した。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 熱分析による重量減少

古紙、セルロース、ヘミセルロース(キシラン)、リグニンの重量減少、微分曲線をFig.3-1, Fig.3-2に記す。古紙の重量減少は200付近から始まり280 ~ 300付近で急激に激しくなり、380 ~ 400付近において再度緩やかになった。

200 以上の温度での加熱におけるセルロースの変化は構造の秩序化による結晶化度の増加である。その後、非晶領域の分解が起こり、その生成物の揮化により相対的な結晶化度が増加するとされている<sup>1)</sup>。域晶最終温度における古紙の重量は約 20%であり 80%が熱分解しているものと考えられる。紙の成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンの熱分解温度も 240~400、180~300、280~550 と報告されていて<sup>1)2)3)4)</sup>、今回の実験においても上記のような結果になった。このことから古紙の重量減少の過程においてもヘミセルロース、セルロース、リグニンの順に熱分解が進んでいると考えられる。微分曲線 (Fig.3-2) をみると、340 付近に大きなピークが見られる。またこの 4 成分の重量減少のスタート温度、微分曲線のピークを Table3-1 に記す。Fig.3-1、Fig.3-2 及び Table3-1 から読み取れることは、古紙の重量減少における 200 付近の緩やかな重量減少と重量減少のピークはヘミセルロース、セルロースにより引き起こされており、高温領域の重量減少はリグニンにより引き起こされていると考えられる。



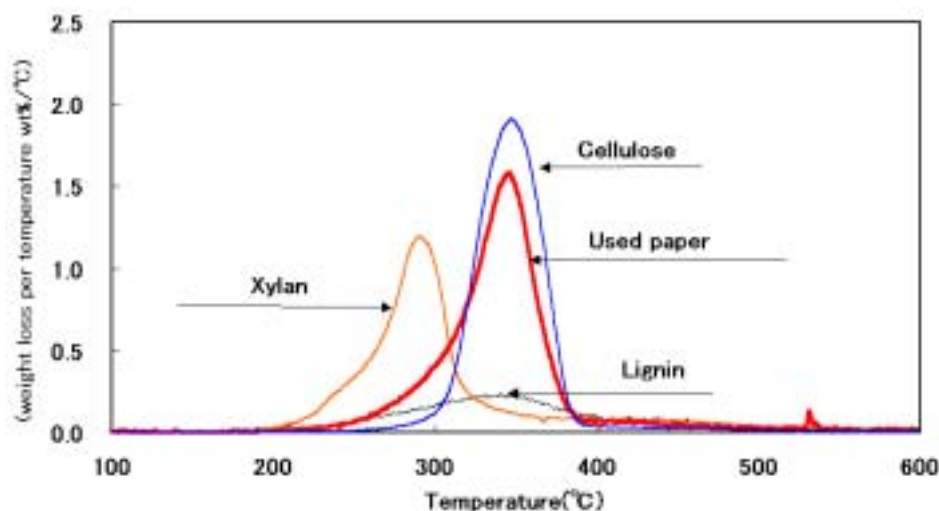


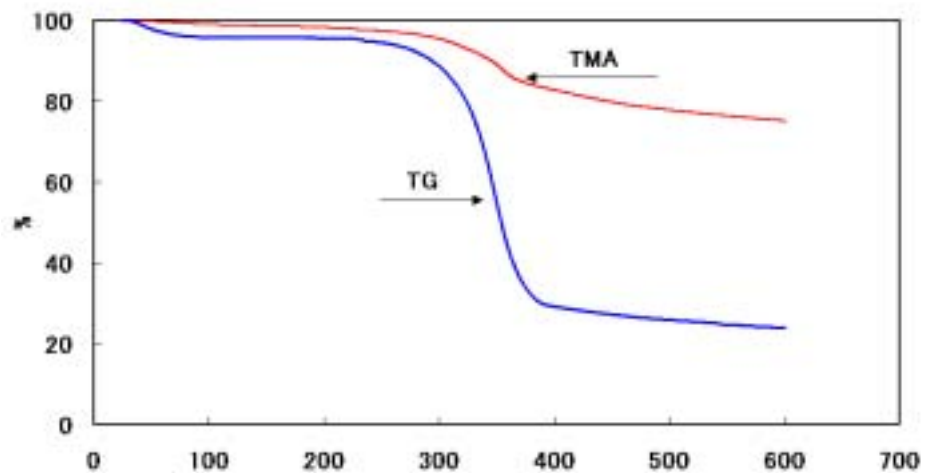
Fig.3-2 Derivative thermo gravimetric curve of used paper, cellulose, xylan

Table3-1 Thermal analysis

	Cellulose	Hemicellulose	Lignin	Used paper
Beginning point of thermal decomposition	260	200	280	200
Peak of differential curve	360	290	340	360

### 3.3.2 熱分析による体積変化(収縮)

古紙の収縮 (Fig.3-3) は重量減少に比べ 20 程遅れており、収縮は 260 付近から緩やかに始まり、300 付近から激しくなり、600 における収縮率は 70%程度であった。つまり古紙の重量減少に伴い、揮発分が発生して収縮が起こっていると考えられる。重量減少率が 80%に対し、収縮率は 20%であり現象割合は小さかった。



### 3.3.3 昇温速度による微分曲線の変化

昇温速度を変化させたときの微分曲線の変化を Fig.3-4 に示す。昇温速度が遅くなるに従って、微分曲線のピークが低温側にシフトしている。これは低昇温速度の場合は高昇温速度の場合に比べ、熱分解の起こる温度において保持時間が長い為に低温域でより反応が進行する<sup>5)</sup>。つまり低温域での熱分解による重量減少が促進され微分曲線のピークが低温側にシフトするのである。

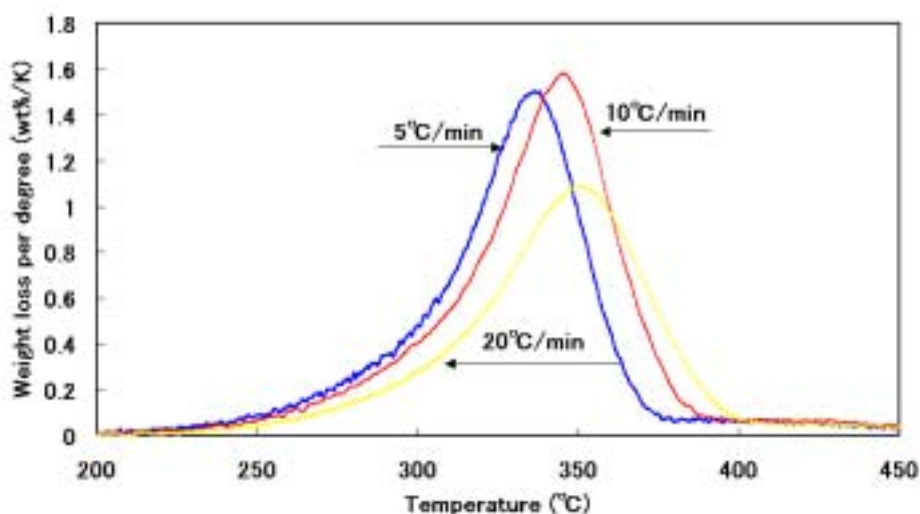


Fig.3-4 Derivative thermo-gravimetric curve of used

### 3.3.4 微分曲線から考察する古紙の熱分解過程

微分曲線から古紙の熱分解の過程を考察してみる。Fig.3-5に古紙とセルロースの微分曲線のグラフを示す。両者とも左右非対称である。これはセルロースの熱分解機構の複雑さが原因である。セルロースの分解に関しては単一の素反応ではなく2段階の分解機構が提案されている<sup>7)</sup>。重量減少において初期の40%まではグルコシド結合の切断とレボグルコ酸の解離が起こり<sup>8)9)10)</sup>、後で起こる伝播反応としてはレボグルコ酸の解離のみが起こるとされている。実験値として得られる重量減少の反応はレボグルコ酸の解離であり、レボグルコ酸が解離する為にはグルコシド結合が切れた活性分子が必要である。反応初期では十分なグルコシド結合の切断が起こっていない為レボグルコ酸の解離させる活性分子が少ない。これに対して、反応後期では十分な切断が起こっており多数の活性分子が存在している。従って微分曲線の実験式を算出することを考えた場合、反応初期の実験式と反応後期の実験式は異なった関数である。そして上記の微分曲線の変化量は絶対温度との指数関数で以下のように表せる。

$$f(T) = a \times \exp\{b(T - c)^2\}$$



この式で a は曲線の高さ、b は曲線の幅、c はピーク温度、T は絶対温度を表す。

セルロースの微分曲線にフィットする実験式は反応前期と後期の合成関数として考察する必要がある。昇温速度 10 /min の実験式は反応前期 f(1)、反応後期 f(2)とすると、セルロースの熱分解の微分曲線は f(1)と f(2)の合成関数である f(1+2)となる。

$$f(1)(T) = 0.75 \exp\{-0.00095(T - 613)^2\}$$

$$f(2)(T) = 1.20 \exp\{-0.002(T - 622)^2\}$$

$$f(1+2)(T) = f(1) + f(2)$$

セルロースの実験式から求めた理論曲線と微分曲線を Fig.3-6 に示す。実験値である微分曲線と実験式から求めた理論曲線がよく一致している。古紙の成分はセルロース、ヘミセルロース、リグニンであるが、脱リグニン処理がされているので、主成分はセルロース、ヘミセルロースと考えられる。ヘミセルロースの熱分解温度はセルロースの熱分解温度よりも低く、200 付近ではセルロースの重量減少と、ヘミセルロースの重量減少が重なって現れている。従って図の微分曲線ピークより低温側は、高温側よりもブロードな形が観察される。古紙の微分曲線もセルロース反応前期と反応後期の合成関数とヘミセルロースの反応前期と反応後期の合成関数と考えると、

$$\begin{aligned} \text{セルロース} : f(\text{Cellulose})(T) &= f(1) + f(2) \\ &= 0.25 \exp\{-0.00095(T - 613)^2\} + 0.82 \exp\{-0.002(T - 622)^2\} \\ \text{ヘミセルロース} : f(\text{Hemicellulose})(T) &= f(1) + f(2) \\ &= 0.43 \exp\{-0.00055(T - 590)^2\} + 0.26 \exp\{-0.006(T - 617)^2\} \end{aligned}$$

のようになり、上の2式を合成させると、古紙の理論上の熱分解曲線になると考えられる。これら3式に古紙の微分曲線を加えたものは Fig.3-7 のようなグラフになり、古紙の理論上の微分曲線と実際の微分曲線がほぼ適合している。このグラフ上でセルロースとヘミセルロースの合成関数にもかかわらず高温域での適合が見られなかったのは残存リグニン成分が原因と考えられる。また古紙において Fig.3-7 の微分曲線の面積比から古紙の主要成分の存在割合を求めると、古紙に

おける主要成分の存在割合がセルロース：ヘミセルロース = 6：4ということがわかった。

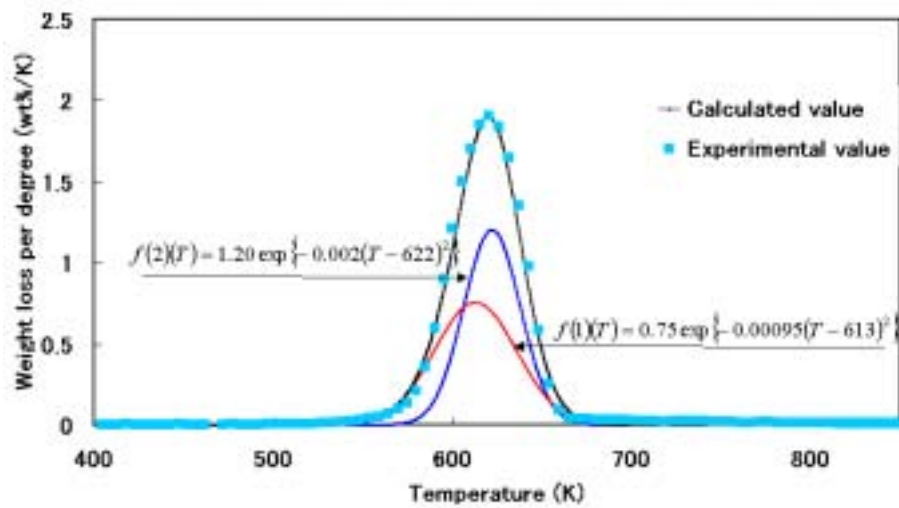
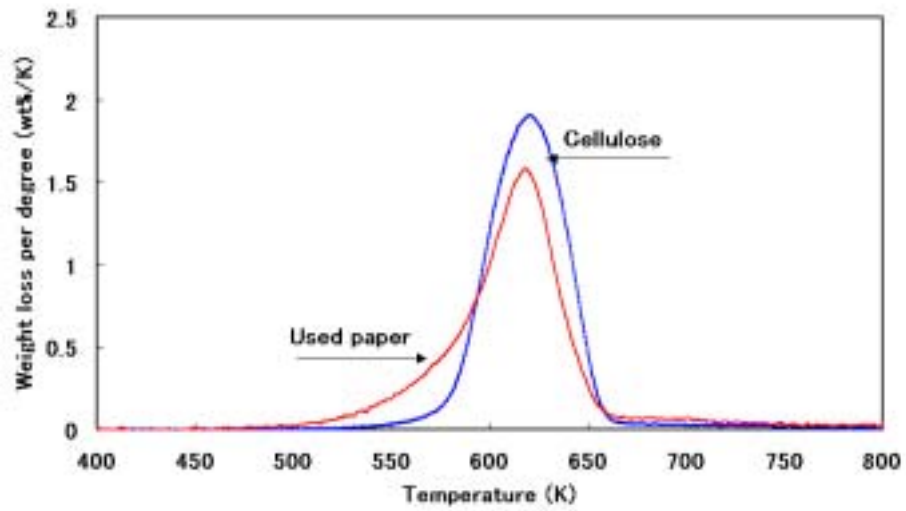
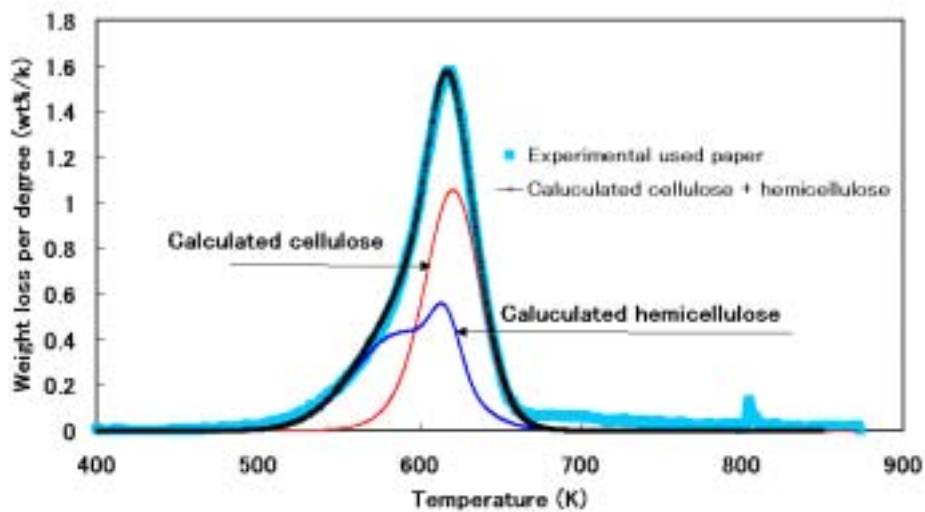


Fig.3-6 Derivative thermo·gravimetric curve of cellulose



### 3.4 結言

- 1.古紙の重量減少は約 280 で始まり、収縮はそれから 20 ほど遅れて始まった。重量減少率は約 80%であり、収縮率は約 30%であった。
- 2.昇温速度が 5 ~ 20 /min の範囲では、重量減少にあまり影響を及ぼさない。
- 3.熱分析微分曲線から古紙の主成分はセルロース及びヘミセルロースでありその成分比は 6:4 と予想される。

### 3.5 参考文献

- 1) 平田利美、木材及びセルロースの熱分解速度論、木材学会誌 vol.41, No10, p.881(1995)
- 1) W.K.tang and W.Niel, J.polymer Sci. (1964), PartC, 6, 65
- 2) P.K.Chatterjee and C.M.Conrad, Textile.Res. (1966), J, 36, 487
- 3) 神戸博太郎編、熱分析, (1975), p.297 講談社,
- 4) W.K.Tang, U.S.Dep, Agr., Forest Serv.Res.Pap.(1967), FPL, 71
- 5) 中原雅則、新.炭素材料入門(炭素材料学会)(1966)pp.124 株式会社リアライズ社
- 6) 栗山旭、林業試験場研究報告, 304, 7-76, (1979)
- 7) Pronoy K.Ghatterjee and Carl M.Conrad: Textile Research Journal, 36 (6), 487-494, (1966)
- 8) Basch, A.; Lewin, M.: J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed., 12(9), 2053-2063(1974)
- 9) Golova, O.P.; Kryilova, R.G.: Dokl.Akad.Nauk SSSR, 116(3), 419-421(1958)
- 10) Golova, O.P.; Kryilova, R.G.: Dokl.Akad.Nauk SSSR, 115(6), 1122-125(1957)

## 4 古紙炭化物の気孔

### 4.1.1 緒言

本章は古紙炭化物が植物床として使える大きな要素は、大量の気孔であることに着目し、気孔の観察及び、測定を行った。さらに古紙が有する気孔が、こういったファクターに依存するかを解明し、気孔量のコントロールを目的とする。その為に、成形圧、嵩密度、強度といった要素と気孔量を照らし合わせて考察を行った。さらに昇温速度を変えることによる物性の変化の考察を行った。

### 4.1.2 実験(気孔の計測)

#### 4.1.2.1 SEMによる古紙炭化物の気孔観察

多孔体である古紙炭化物の気孔を観察する為に走査型電子顕微鏡(SEM,日本電子製JSM-5310 SCANNING MICROSCOPE)を用いた。撮影倍率は、500,3500倍で撮影した。SEM撮影に用いた試料は後述する強度試験の試料の断片を用いた。

#### 4.1.2.2 古紙の気孔量の計測

気孔測定においては細孔半径のサイズにより気孔計測の手法を変えなければならない。Table4-1に3点の気孔計測法を挙げる<sup>1)</sup>。今回の実験ではこのうちの水銀ポロシメーター法とBET法を用いた。実験方法は成形圧200kgfの試料を用いて水銀ポロシメーター-PASCAL140,440(Thermo Quest社製)により、細孔容積を計測した。炭化にあたっては熱分析システムWS002(株式会社マックサイエンス社製)により炭化した。測定した試料は10 /minの昇温速度で炭化したものである。炭化するにあたり気孔の発生過程を調べる為に280~360 までを20 刻みで、400 から800 までを100 毎で炭化を止め、一時間保持した後自然冷却させた。また水銀ポロシメーターで計測できない小さな気孔の表面積はNOVA1200(ユアサイオニクス製)を用いて測定した。試験条件は60メッシュ以下に粉碎した試料、約0.2gをセルに入れ300 で一時間真空脱気した後、液体窒素温度(-196 )で、相対圧力0.1,0.2,0.3 での窒素ガスの吸着量からBET(Brunauer-Emmett-Teller)3点法<sup>3)</sup>により炭化温度別の内部比表面積を求めた。また水銀ポロシメーター法適用範囲外

の気孔はゲーリュサック比重瓶にて、嵩比重及び真比重を求めた。

Table4-1Pore mensuration

	Coverrage( $\mu\text{m}$ )
BET	$0.015 < r < 1$
Mercury porosimetry	$0.0018 < r < 300$
Xray samll angle scattering	$r < 100$

#### 4.1.3 結果と考察

##### 4.1.3.1 SEM による古紙炭化物の気孔観察

画像(Photo5-1,photo5-2)で確認できる通り、いろいろな大きさの気孔や空隙が確認できた。IUPAC によると主にミクロ孔( $0.4\text{nm} < r < 1\text{nm}$ )、メソ孔( $1\text{nm} < r < 25\text{nm}$ )、そしてマクロ孔( $r < 25\text{nm}$ )と分類される(Fig.4-1)<sup>2)</sup>。これらは各細孔における気体吸着機構の違いを根拠にしている。これら気孔の作用としては多孔体では吸着作用の際に深く関わってくる。古紙炭化物も様々なサイズの気孔や空隙を有しており、物理吸着、及び化学吸着の期待ができる。炭素の吸着特性を支配する因子としては、表面化学構造及び細孔構造(直径、容積、形状)が考えられる。古紙炭化物においては注意深く観察すると様々なサイズの気孔の中にも特に2種類の気孔が確認できた。一つは古紙の繊維表面にある小さな気孔であり、もう一つは古紙の繊維と繊維の間にある空間である。これは大きさを分けると前者が $1\mu\text{m}$ 以下であり、後者が $1\mu\text{m}$ 以上である。多孔体のなかでも備長炭や活性炭では $1\mu\text{m}$ 以下に気孔が多く存在していると報告されている。古紙炭化物はSEM画像上では $1\mu\text{m}$ 以上の気孔(空隙)が多く存在していることが写真から観察できる。

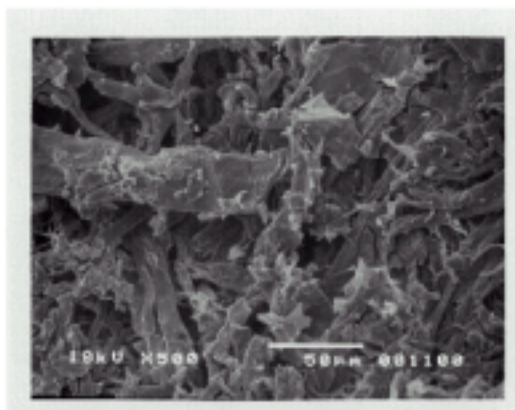


Photo 1 SEM Image  $\times 500$

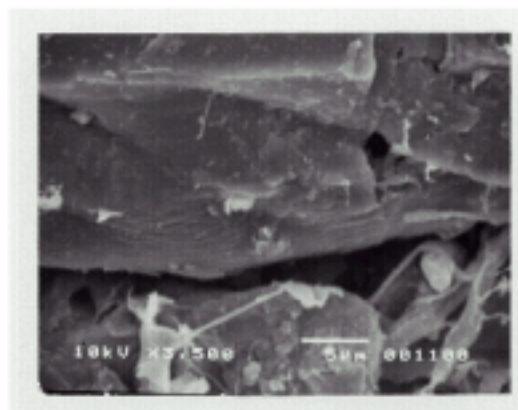


Photo 2 SEM Image  $\times 3500$

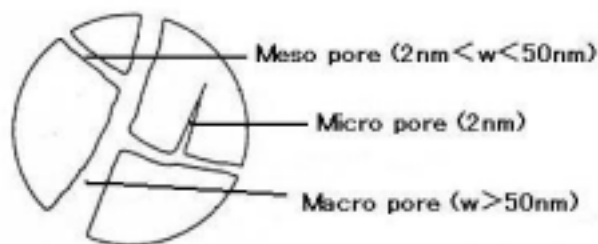


Fig4-2 Classification of pore size by IUPAC

#### 4.1.3.2 古紙の気孔量の計測（水銀ポロシメーター）

水銀ポロシメーターにより気孔量を計測したものを Fig.4-2 に記す。気孔量の増大は 260 ~ 400 付近では著しく増加したが、それから先の温度域においてさほど変化は見られなかった。これは先の熱分析による重量減少及び膨張収縮試験の結果と酷似している、つまりこの 3 つの要素は共に深く関わっていると考えられる。そして前章において区別した繊維間の空隙と繊維表面の気孔の気孔量を分析すると Fig.4-3 のようになった。温度上昇において繊維と繊維の間の空隙では急激な増加が見られ、繊維表面の気孔ではそれほど大きな変化は見られなかった。これらのことから気孔の増大の大きな要素として繊維の収縮が重要な要素となることがわかった。さらに細孔半径  $1\ \mu\text{m}$  以下の気孔は著しい増大がないので、古紙炭化物の大部分の気孔は温度上昇による炭素の形成により発生するのではなく、古紙ブロック形成時にほぼ依存すると考えられる。前章の熱分析と今章のことをまとめると、パルプ繊維が温度上昇に伴い、重量減少が起き、さらに繊維の収縮が起こる。そして繊維の収縮が起こると同時に古紙ブロックに空隙が生じ、気孔量が増大すると考えられる。古紙の炭化の際に気孔の増大が確認できる温度域は 260 ~ 400 付近であり、600 以降では気孔の増大はない。

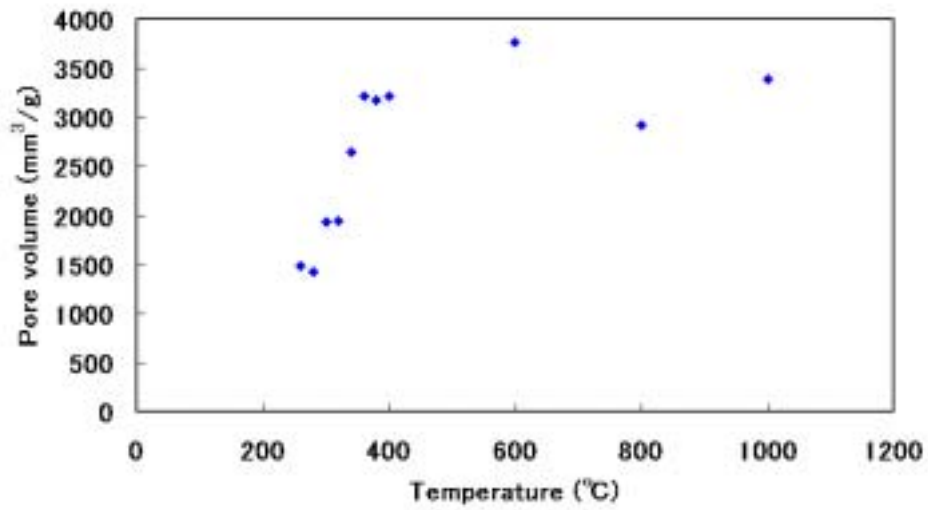


Fig.4-2 Change of pore volume by temperature

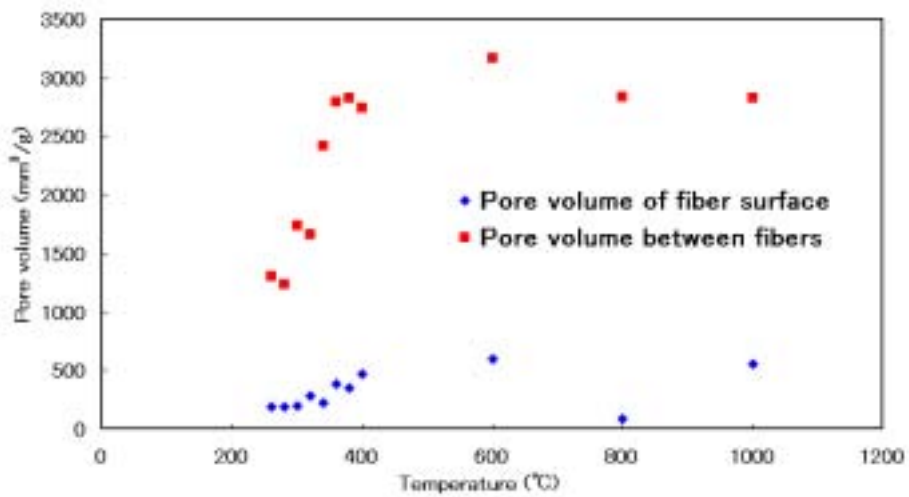


Fig.4-3 Change of pore volume by temperature increase (Separate pore size)



#### 4.1.3.3 古紙の表面積の計測 (BET 法によるマイクロ気孔)

BET 法で測定したものを Fig.4-4 に示す 400 から 500 にかけて変化はないが、600 で急激な表面積の増大が起きている。これは水銀ポロシメーターで計測した Fig.4-1, Fig.4-2 よりも 100 以上遅れて起っており、繊維の収縮とは関係がないことがわかる。600 付近の気孔の増大は炭素化によるものと考えられる。600 以降では緩やかに気孔の減少が起こり 1000 付近で急激な表面積の減少が起きている。これは炭素化による結晶化が進んだ為に起こるものと考えられる。

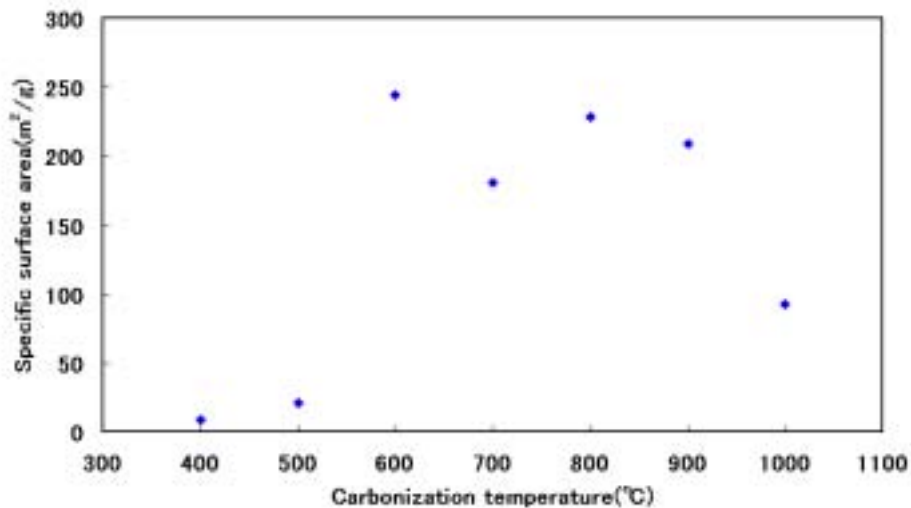


Fig.4-4 Specific surface area at various carbonization

#### 4.1.3.4 古紙の気孔量の計測 (ゲーリュサック比重瓶測定)

ゲーリュサック比重瓶による気孔量の測定は Table4-2 のようになった。水銀ポロシメーター範囲外の気孔が全気孔量の約 40%あり、水銀ポロシメーター適用外の範囲にも多くの気孔や空壁が存在することがわかる。

Table4-2 Density and pore volume of used paper carbon

Carbon from used paper	Bulk density g/cm <sup>3</sup>	Real density g/cm <sup>3</sup>	Pore volume mm <sup>3</sup> /g	Pore ratio %	Mercury porosimetry mm <sup>3</sup> /g
	0.14	1.13	6200	87	3800

## 4.2 古紙炭化物の物性

### 4.2.1 実験

#### 4.2.1.1 古紙炭化物の作成

古紙炭化物はミキサーに古新聞と水を入れてミキシングし、円筒形のホルダーに入れプレスして直径 2cm、高さ 4cm に成型し試料を作成した。成形圧を 10、20、100、200、500kgf に変化させた試料及び、成形圧をランダムにかけた数点の作成した。その後乾燥機で 100℃、48 時間以上乾燥したものをシリコニット高熱工業株式会社製シリコニット電気炉（炉内径 40mm，有効炭化部長約 150mm）を用い窒素ガスを流入し不活性雰囲気下で炭化した。昇温速度は実験に応じて 2℃/min、10℃/min、20℃/min で炭化した。気孔量の測定は水銀ポロシメーターを用いた。

#### 4.2.1.2 嵩密度と強度の測定

嵩密度は試料を炭化後、炭化炉から取り出したものをすぐに体積を計測し、重量との比較により算出した。強度の計測は強度試験機（ORIENTIC 社製）にて破壊試験を行った。試験条件は試験速度 1mm/min、荷重レンジ 2.5kN である。ピークは試料の破断が確認できた時点での最大の点を強度とする。

#### 4.2.1.3 昇温速度と強度の関係

古紙炭化物を製造するうえで、コストや時間の観点からいつでもできるだけ炭化の際のエネルギーを抑えて製造しなければならない。だが炭化の際のエネルギー削減を狙い木炭のケースでは炭化を急ぐあまり炭化物の炭化が不十分になり、急激な昇温のため気孔が脆くなるといったことがある<sup>4)</sup>。逆に時間をかけて丁寧に炭化したものは良質の炭ができ、収量が上がるといったメリットがある<sup>5)</sup>。これらのことは古紙でも十分考えられる。そこで炭化の際の昇温速度を変化させ、昇温速度の違いによる強度と気孔量の関係調べた。条件としては 2℃/min、10℃/min、20℃/min の三つの条件で強度と気孔量の関係調べた。

#### 4.2.2. 結果と考察

##### 4.2.2.1 古紙炭化物の成形圧と気孔量及び、嵩密度と気孔量

成形圧と気孔量の関係 (Fig.4-5) は 100kgf までは成形圧をかけていくほど、気孔量が減少していく傾向があったが、それ以降では変化は無かった。これは紙繊維の弾性の為圧力をかけても再び元の状態に戻る為である。そして古紙炭化物の嵩密度と気孔量の関係を示す。(Fig.4-6) この結果から古紙炭化物の嵩密度と全気孔量と  $1\ \mu\text{m}$  以上の気孔(空隙)は比例関係にあり、 $1\ \mu$ 以下の気孔では比例関係がないことが読み取れる。この  $0.1 \sim 0.6\text{cm}^3/\text{g}$  の間の嵩密度では  $1\ \mu\text{m}$  以上以上の気孔(空隙)では密度に対し大きな変化が見られたが、それに対して  $1\ \mu$ 以下の気孔では変化が少ない。つまりこれらのことから嵩密度が  $0.1 \sim 0.6\text{cm}^3/\text{g}$  程度までは、古紙の炭化にあたり変化するのは、炭素間の空隙だけであり、炭素化に伴い成形される気孔には関係が少ないことがわかる。

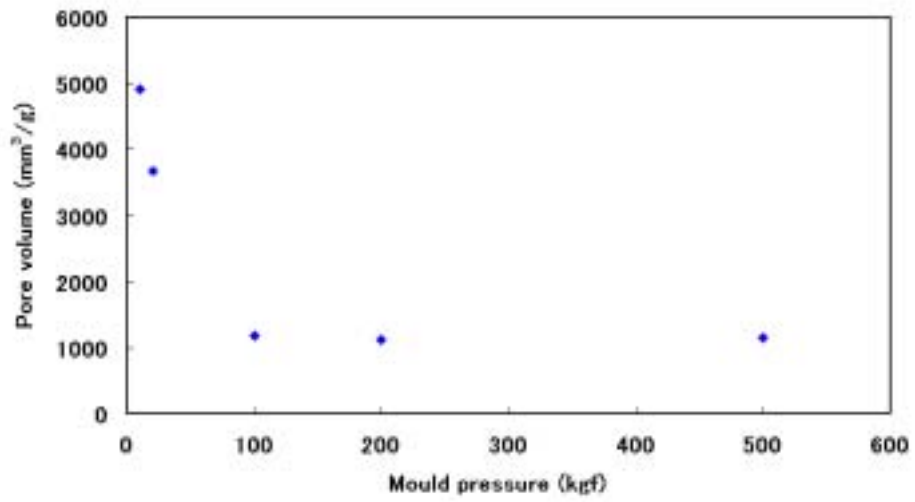


Fig.4-5 Relation between mould pressure and pore

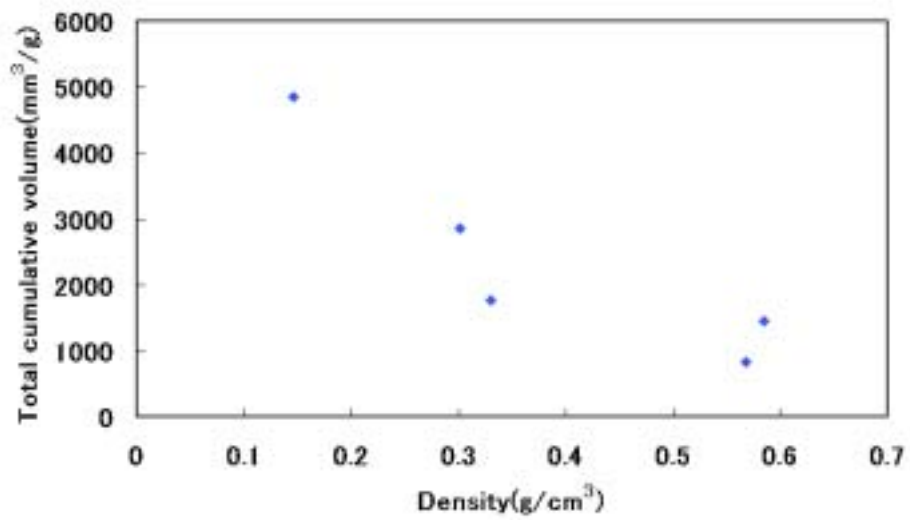


Fig.4-6 Total cumulative volume at various density

#### 4.2.2.2 古紙炭化物の強度と気孔量

強度と気孔量の関係を Fig.4-7 に示す。こちらのグラフからもこの2点の比例関係が確認できる。そして先述の嵩密度と気孔量の関係同様に、1  $\mu\text{m}$  の細孔半径で分けた (Fig.4-8) では1  $\mu\text{m}$  以上の気孔で相関係数が0.8以上と強い相関関係を示した。逆に1  $\mu$ 以下の気孔では両者の相関関係はなく、一定であった。つまり嵩密度と内部空壁と気孔は密接な関係にあり、また気孔が強度に影響を及ぼすということがわかる。これらの結果から古紙炭化物の気孔の大部分を占める繊維間の気孔というのは、嵩密度により支配され、嵩密度は試料を作成する際の荷重によって決まる為、気孔量のコントロールは成形圧の加減により可能であるということがわかった。

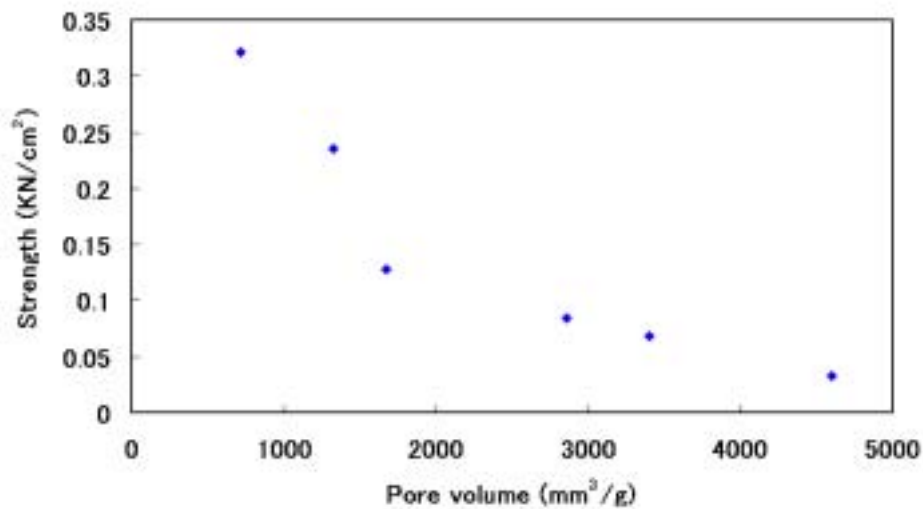


Fig.4-7 Relation between strength and pore

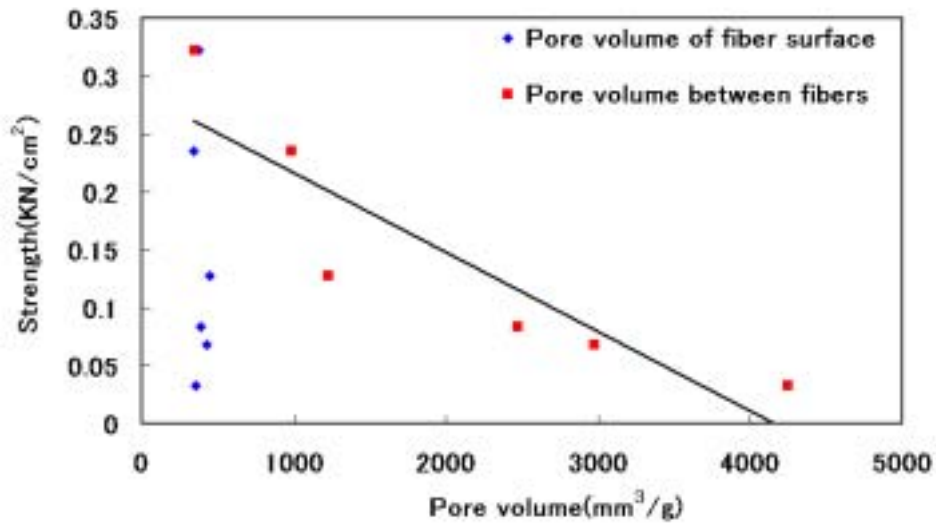


Fig.4-8 Relation between strength and pore volume

#### 4.2.2.3 昇温速度と強度の関係

Fig.4-9 に示すグラフを見ると、どの昇温速度の試料も強度と気孔量との関係は比例関係にあり、同様の傾向を示している。もし、仮に昇温速度が強度に影響を及ぼしていたら、グラフのライン上にはのらずに、その昇温速度域だけがライン外に存在するはずである。上記より、この昇温速度域では古紙炭化物の強度には関係がないということが確認できた。

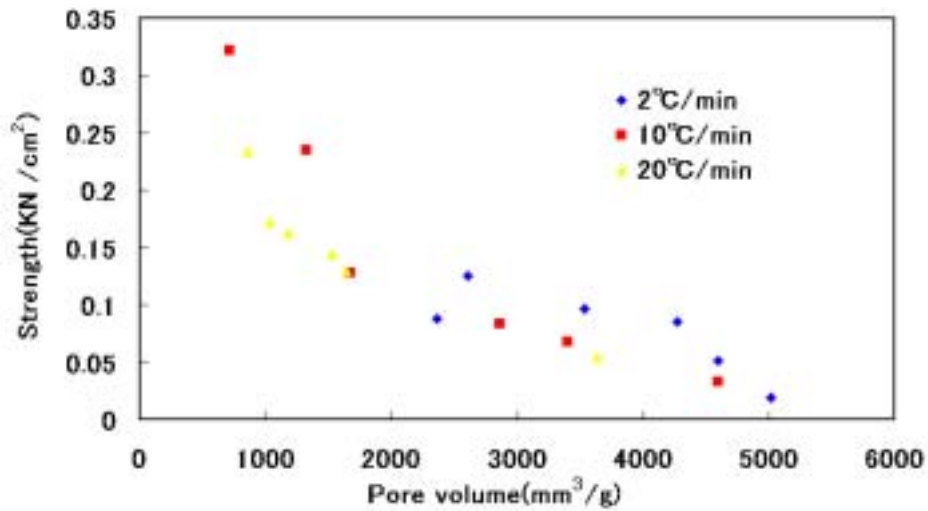


Fig.4-9 Relation between pore volume and strength by heating rate

#### 4.3 結言

1. SEM 画像により様々なサイズの気孔が確認できた。
2. 気孔(空壁)の増大は 280 付近からであり、熱収縮、重量減少の温度域と一致している。
3. 気孔(空壁)の増大は 1 μm 以上の細孔半径を持つものに顕著に現れた。逆に 1 μm 以下の細孔半径ではあまり変化はなかった。
4. BET 法で測定したミクロ気孔は 600 で急激な増大があり、900 以降では減少した。
5. 水銀ポロシメーターで測定する気孔(空隙)以外にも、多くの気孔(空隙)が存在した。
6. 成形圧を変えることにより気孔量のコントロールが可能なのことがわかった。
7. 強度と気孔量は相関関係にあり 1 μm 以上の細孔半径を持つ気孔(空隙)に強い相関があった。
8. 昇温速度を 2~20 /min の範囲で変化させても強度に影響がでないことがわかった。

#### 4.4 参考文献

- 1) 石崎信男 柳井弘 活性炭読本 日刊工業新聞社 1976  
p95
- 2) 中原雅則、新・炭素材料入門(炭素材料学会)(1966)pp.124 株式会社リアライズ社
- 3) 堤和男：新版活性炭、講談社サイエンティフィック、  
24-26,(1922)
- 4) Study on carbonization of pine wood : Takayoshi Niimura
- 5) 栗山旭、林業試験場研究報告,304,7-76,(1979)



## 5 炭化ガス計測

### 5.1. 緒言

セルロースの炭化ではタール以外にも炭とガスが生成される。Fig.5-1 に生成物の代表的な生成経路を示す<sup>1)2)</sup>。また木質分が熱分解する過程で発生するガスは水素、一酸化炭素、二酸化炭素、及びエチレン等の低分子炭化水素であり<sup>3)</sup>、古紙の炭化の際にも上記のガスの検出が予想される。本実験の目的は古紙の炭化にあたりガス成分を分析し、熱量の高いガスを回収し、再び熱源として使うことである。我々は現在古紙を炭化するにあたり、電気炉を用いている。当然のことながら電気を消費し、また同時に二酸化炭素などの温室化ガスを放出している。古紙の再利用という目的に沿う意味でも、地球環境を考慮し、エネルギー負担の少ない方法で行うことが好ましい。このガス回収が実用化すれば、炭化の際のエネルギーが抑えられ、コストの削減も期待できる。

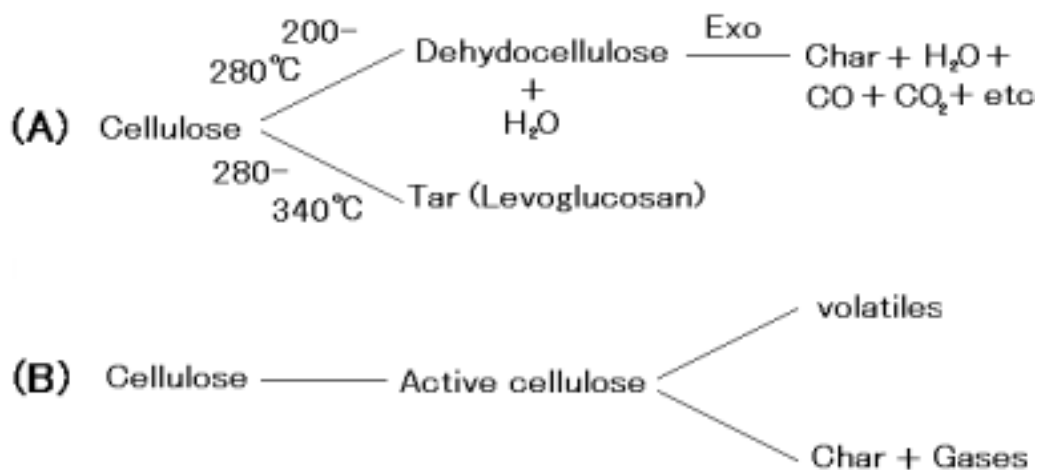


Fig.5-1 Two pathways proposed for cellulose pyrolysis

## 5.2 実験

### 5.2.1 ガス定性

古紙 5g を石英ボートに載せ、窒素雰囲気下の炭化炉に入れ昇温速度 8 /min で炭化した。炭化温度は 800 である。なお、窒素の流速は 200ml/min である。ガスの採取方法は、排気ガスの出口にシリコンチューブの分岐路を作り、100 ごとに 100 ~ 800 の範囲で分岐口からガスを 1ml ガスタイトシリンジにより採取した。採取したガスはガスクロマトグラフ (GC-8A 島津製作所製) を用いた。カラムはモレキュラーシーブとポラパック Q を用い、キャリアガスはアルゴンガス 200ml/min で行った。そして通常キャリアガスはヘリウムが用いられるのが主であるが、ヘリウムにすると水素の発生が検知できない。そこで若干感度が落ちるが、水素ガスの検出が可能なアルゴンガスをキャリアガスに用いた。

### 5.2.2 定量分析

実験方法としてはガス定性の時と同様の方法で行った。定量の計算方法としては絶対検量線法を用いた。ガス測定にあたってのキャリアガスは 200ml/min なので一分当たりのガス量に換算し、ファンデルワールスの状態方程式に値を代入して、物質量を求めた。実際の式は以下の式より体積を求めた。

$$V = v \times \frac{100}{8} \times 200$$

v 各温度での体積、昇温速度 8 /min、一分のガス流量  
200ml

発生ガスの定量を行ううえで採取の際に空気の混入は避けなければならないが、炭化ガスをガスタイトシリンジに吸入するうちに、タール分による針の劣化や、水蒸気の吸入によりガスタイトシリンジ内部に水分が混入し、ガスタイトシリンジの性能が十分に発揮できないことがわかった。そこで採取データを補正する必要があった。補正方法としては古紙の炭化時に酸素の発生はありえないとした。セルロース分子には酸素は存在するが、周りに官能基が付属しており酸素が発生したとしても、周囲の炭素を取り込み、1 酸化炭素、2 酸化炭素となり排出されるはずである。仮に発生したとしてもごく微量であると本実験では仮定した。ガス補正の式は次式であ

る。

まず、1 ml 中シリンジ中の各ガス（水素、一酸化炭素等）の体積量を一成分ごとに求める。そして以下のように計算を行う。

$$V_{(H_2)} + V_{(CO)} + V_{(CO_2)} + V_{(CH_4)} = V_{(Total)}$$

$V_{(H_2)}$  : ガスタイトシリンジ中の水素量 (ml)

$V_{(CO)}$  : ガスタイトシリンジ中の一酸化炭素量 (ml)

$V_{(CO_2)}$  : ガスタイトシリンジ中の二酸化炭素 (ml)

$V_{(CH_4)}$  : ガスタイトシリンジ中のメタン (ml)

そして、シリンジ中から空気の体積を除くため、空気の体積を算出する。ここで炭化の際に酸素の発生はないものと考え

$$Air(ml) = V_{(O_2)} + V_{(O_2)} \times 79.05/20.95$$

この式により混入した空気の体積が求まる。仮にガスタイトシリンジに空気の混入がなければ

$$V_{(Total)} - Air(ml) = V_{(Total)}$$
となるはずである。

しかし実験を行う上で酸素の発生が確認できた為、以下のようになる。

$$V_{(Total)} - Air(ml) = V_{(total-Air)}$$

そこで空気を除くために以下のような補正係数を求める。

$$1ml / V_{(total-Air)} = \text{とする。} = \text{補正係数}$$

この求めた を

$V_{(H_2)} + V_{(CO)} + V_{(CO_2)} + V_{(CH_4)} = V_{(total)}$  の両辺にかけることにより、ガスタイトシリンジ中での空気の混入はない状態へと補正される。この補正方法により、ガスタイトシリンジの劣化の影響を考えずに測定ができるようになった。

### 5.2.3 セルロース分子を炭化することによるメタンガス発生メカニズム

古紙をガスクロマトグラフによって分析した結果、メタンガスの発生が確認できた。そこで比較的熱量の高いメタンガスがセルロースからどのように発生しているのか考察を行った。実験方法はセルロースと比較的構造が似ているペクチン

とメトキシ基を多く持つリモネンを用い試料 5g、昇温速度 8 /min、窒素ガスの流速を 200ml/min で炭化したものを、ガスクロマトグラフにより分析した。その結果を両者の構造式と照らし合わせて分析した。

#### 5.2.4 連続炉の検討

古紙炭化物を炭化することにより、発生したガスの捕集が可能であれば、熱エネルギーの利用により炭化時のエネルギーの補填、熱エネルギーが大きければすべての熱エネルギーを補うことも可能である。製鐵所のコークス炉では乾留の際に COG ガス(Coke Oven Gas)の利用により製鐵所のエネルギーを補っている。また理論上は熱収支の計算さえあれば、炭化ガスを利用して古紙の炭化は行えるはずである。そこで発生したガスの熱量と必要熱の収支により連続炉作製が可能かどうか検討した。計算条件としては 1kg の古紙を 1l/min の窒素ガスを流し室温から 600 まで上昇させることとした。古紙の吸熱は熱分析システム TG-DTA を用い、吸熱ピークを測定し面積値から吸熱を測定した。古紙との対象物質は鉛である。理論上の計算は 1kg の古紙を室温(20 )から 800 まで昇温させ、不活性雰囲気のは窒素(流量 1l/min)とする。

### 5.3 結果と考察

#### 5.3.1 ガス定性

古紙炭化により、検出できた主なガス成分は。メタン、水素、一酸化炭素、二酸化炭素であった。他の成分もエタン、プロパンといった炭化水素ガスもごく微量ながら検出された。これらのガスはごく微量であった為、今回の実験では除外した。定量にあたっては上記の 4 成分をターゲットに測定する。

### 5.3.2 定量分析

ガスの定性により求められた炭化ガスの主成分である 4 成分の発生挙動を発生図を Fig.5-2 に示す。また各ガスの総量を Table.5-1 に記す。セルロースの加熱による変化は以下の 4 段階に分けられる。 吸着水の脱水 (150 )、 セルロース環からの脱水 (150 ~ 240 )、 主鎖、C-O,C-C 結合のラジカル解裂 (240 ~ 400 )、 芳香族化 (400 以上)となっている。

4)古紙の主成分はセルロースであるので、概ねこの過程を経ると考えられる。各ガスの発生挙動は二酸化炭素では 200 以降から検出され 400 でピークを迎えた。一酸化炭素は 300 以降で検出され 400 ですぐにピークを迎えた。またメタンは 300 以降で検出され 600 でピークを迎えた。これら 3 つの分子は炭化の過程において古紙の成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンの環状構造の周囲に存在する官能基に付属する官能基中の炭素、酸素、水素が一酸化炭素、二酸化炭素、メタンの各構造に近づいた時に解離して発生したものと考えられる。このことは炭化メカニズムの過程は、結合の解裂、安定な結合への組換え<sup>5)</sup>と記されていることに基づく。そして水素は 500 以降で検出され 800 以降でもブロードに発生し続けた。水素がブロードに検出されつづけたのは、セルロース、ヘミセルロース、リグニンの環状構造の周囲に存在する官能基に付属する多数の水素原子が解離したものと考えられる。検出されたガスのなかで水素、一酸化炭素及びメタンは熱源として使えるので、回収し熱源として使うことが可能である。

Table.5-1 Total amount of gas

Gas	Mole
Hydrogen	0.0088
Metane	0.003
Carbon oxide	0.0084
Carbon dioxide	0.0085

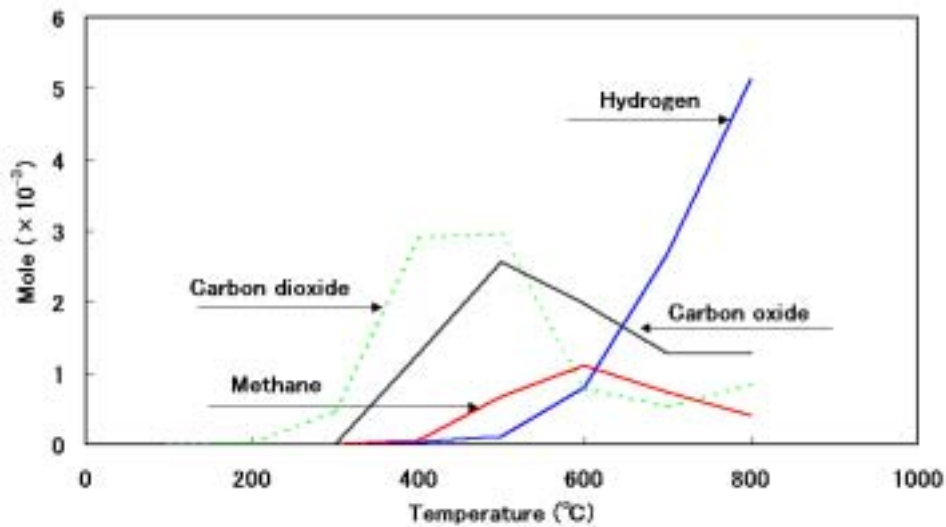


Fig.5-2 Generation gas from used paper

### 5.3.3 セルロース分子を炭化することによるメタンガス発生メカニズム

Fig.6-2<sup>6)</sup>・6-3<sup>7)</sup>・6-4<sup>8)</sup>にセルロース、ペクチン、リモネンの分子構造を記す。リモネンは多くのメチル基を有していることがわかる。構造からみるとセルロースとペクチンはとても似ていることが分かる。環状構造に接続している官能基がわずかに違うだけである。発生ガスごとの図をFig.6-5,6-6,6-7,6-8に記す。リモネンが多くのメタンガスを発生していることがわかる。このことから炭化の際メタンが発生するには多くのメチル基、もしくはそれに準じた官能基の存在により多くのメタンガスの発生が期待できることがわかる。そしてセルロースとペクチンとの比較は、両者は水素、メタンでは発生挙動は似ているが、発生量に大きな差があった。また一酸化炭素においてはセルロースと全く違った傾向を示した。二酸化炭素では発生温度がセルロースに比べ100遅れた。この違いは環状構造に接続する官能基に由来する。セルロースにおいては $\text{CH}_2\text{-OH}$ 基からメタンの発生が想像できる。一方ペクチンの周囲の官能基において存在する炭素原子は $\text{COOH}$ とごくわずかな $\text{COCH}_3$ 基である。この点

から考察するとメタンはその構造に近い状態のものから発生し、酸素原子が存在することにより炭素原子を誘引し炭素ガスへと誘導していると考えられる。

#### 5.3.4 連続炉の検討

古紙 5g あたりの炭化の際に発生したガスは Table5-1 であり、これを 1kg あたりの熱量の計算すると Table5-2 のようになる。窒素流速を 1l/min、昇温速度を 10 /min とすると必要な熱は吸熱及び、窒素ガスを上昇させる為に必要な熱である。吸熱は古紙 1kg あたり 323kj となった。これを計算すると以下のようなになる。熱損失を考慮しなければ窒素を 600 まで昇温させるエネルギーに古紙の吸熱を加えたものが、発生ガスの燃焼熱よりも下回っていいことになる。熱収支の計算結果からも燃焼エネルギーは必要エネルギーの 4 倍以上あり、熱損失を考慮しても、連続炉として成り立つと考えられる。

$$\int_{293}^{873} C_p(N_2)dt + endotherm < Consumption \cdot heat$$

$$27.14kj + 323kj < 1506.3kj$$

Table.5-2 Total amount of gas

Gas	kJ/kg
Hydrogen	500
Methane	530
Carbon oxide	475

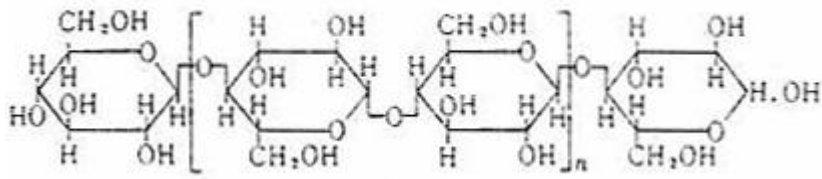


Fig.5-3 Cellulose

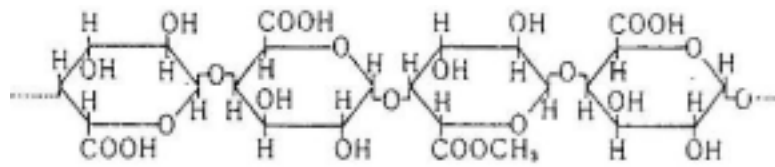


Fig.5-4 Pectin

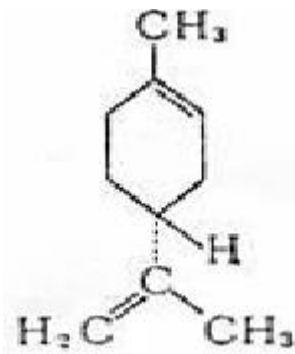


Fig.5-5 Limonen



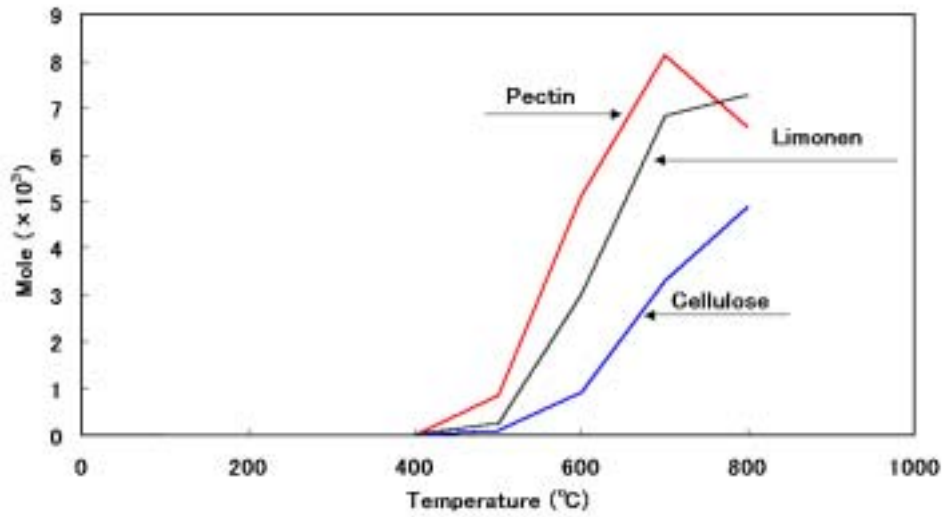


Fig.5-6 Generation of hydrogen gas from carbonization

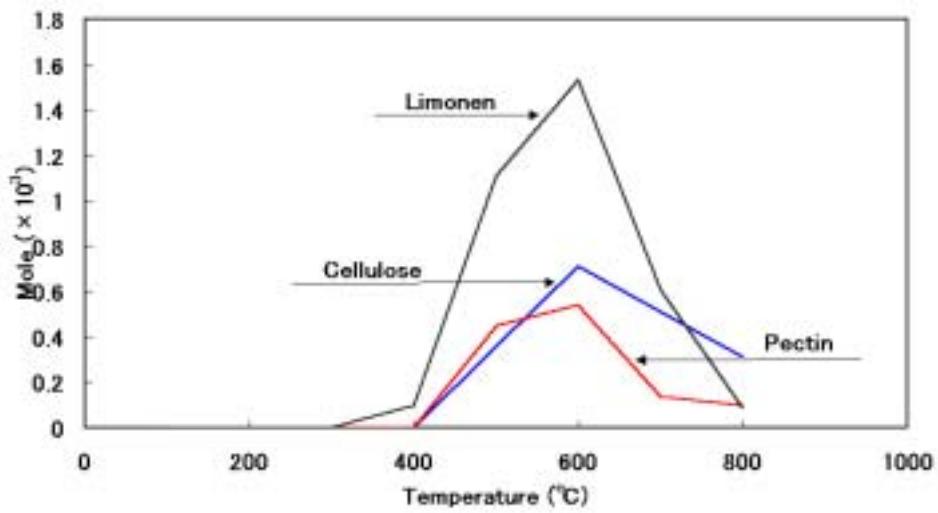


Fig.5-7 Generation of methane gas from carbonization

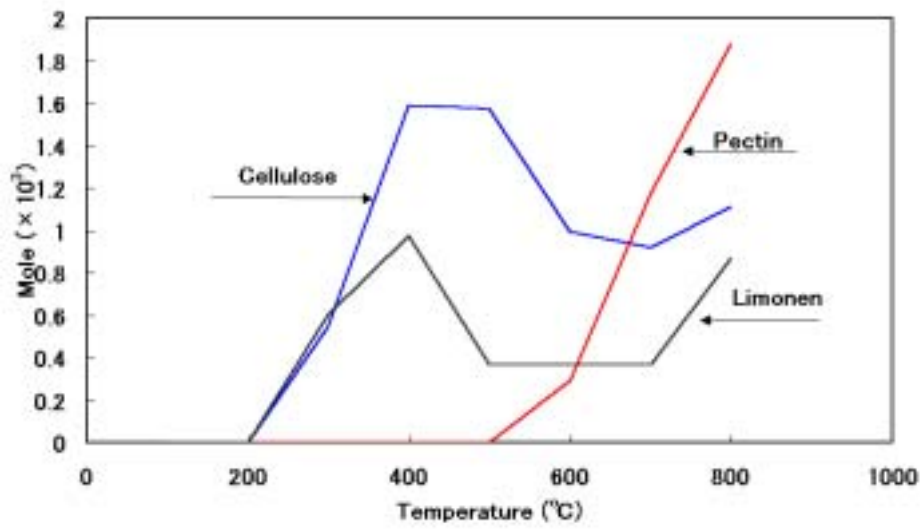


Fig.5-8 Generation of carbon oxide gas from carbonization

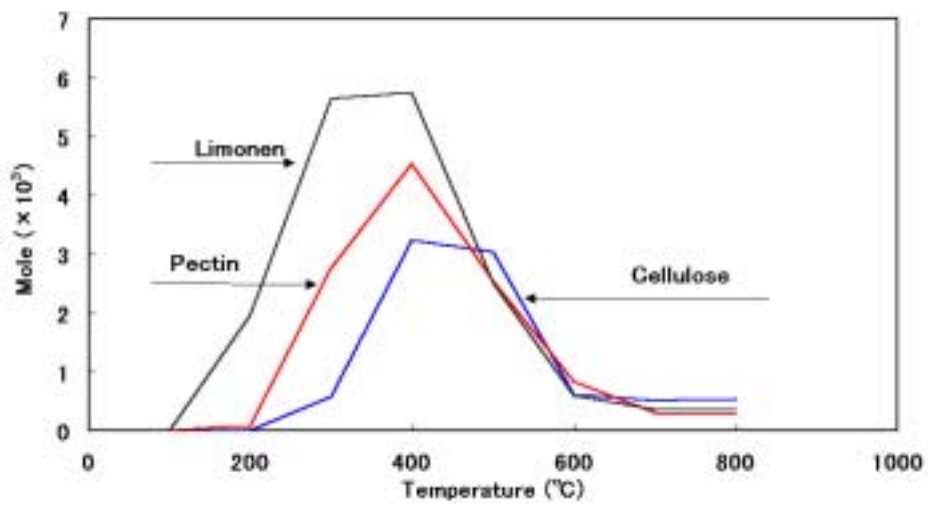


Fig.5-9 Generation of carbon dioxide from carbonization

#### 5.4 結言

1. 古紙の炭化により検出されたガスはメタン、水素、一酸化炭素、二酸化炭素であった。
2. 炭化時に発生するガス成分は、分子が加熱により変化する過程で分離される際、発生ガス成分と構造が似た形になり排出される。
3. 炭化ガスの燃焼エネルギーと炭化時の必要な熱の収支は炭化ガスの熱量が大きく上回っており連続炉の実現が可能であることがわかった。

#### 5.5 参考文献

- 1) Kilzer, F. J.; Broido, A.; *Pyrodynamic*, 2, 151-163 (1965)
- 2) Bradbury, A. G.; Sakai, Y.; Shafizadeh, F.; *J. Appl. polymer Sci.*, 23(11), 3271-3280 (1979)
- 3) 谷田貝光克、山家義人、雲林院源治: 簡易炭化法と炭化生成物の新しい利用: 林業科学技術振興所, 43, (1991)
- 4) 大谷杉朗、真田雄三: 炭素化学の基礎、オーム社、120, (1980)
- 5) 大谷杉朗、真田雄三: 炭素化学の基礎、オーム社、1, (1980)
- 6) 化学大辞典編集委員会 化学大辞典 共立出版株式会社 402p (2001)
- 7) 化学大辞典編集委員会 化学大辞典 共立出版株式会社 309p (2001)
- 9) 化学大辞典編集委員会 化学大辞典 共立出版株式会社 642p (2001)

## 6 総括

本研究において、取り扱った古紙炭化物は従来の炭化物とは多くの点で物性が異なり、その他の炭化物にはない特性を活かし、植物床として使うことを提唱した。本研究では3つの研究テーマを中心として行ってきた。一つは古紙を炭化することによる熱分解のメカニズム及び、熱分解の重量減少微分曲線からの古紙成分の解明、二つ目は古紙炭化物の特性の解明を目的に古紙炭化物が持つ独特の特性である多量の気孔(空隙)を中心として、気孔の発生過程や多くの性質との関係を明らかにした。また成形圧を変化させることにより、気孔量の制御が可能であることもわかった。古紙炭化物は植物の成長の上では気孔量が重要であり、また実際に人が使うとなるとハンドリング強度といったものが重要であり、相反する物性を要求されている材料である。今後の研究では農学的な見解から、植物に適した気孔量を備えて、さらに最低限のハンドリング強度をもった古紙炭化物の作成といったものが望まれる。また、古紙の物性の解明から進展して行った、古紙の熱分解ガス分析については、ガスの定性、定量は成功し、古紙が熱分解する際のプロセスも仮説が立てられた、さらに熱源として使えるメタンなどのガス成分も検出できた。このことは本研究が古紙のリサイクルを目的とする意義に沿ったものとなり、地球環境を考慮するうえでも有意義な発見であった。

## 7 謝辞

本論文の作成にあたっては、担当教官である坂輪光弘教授には、学部生の頃から大変お世話になりました。この論文は3年間の集大成であり、研究室の先生は勿論のこと先輩、後輩の力添えが無ければ完成できないものでした。ここで感謝の意を表したいと思います。

また、論文作製にあたっては福富兀教授、谷脇雅文教授のお二人にはご助言を頂きましたことを感謝したいと思います。