

製紙スラッジ再資源化技術開発研究 (第1報)

プラントレベルにおける各種人工ゼオライトの製造試験

福垣内暁 浦元明 小平琢磨 森川政昭

Recycling technique of Paper Sludge

Manufacturing test of kinds of artificial zeolites in a pilot plant

FUKUGAICHI Satoru, URAMOTO Akira, KOHIRA Takuma and MORIKAWA Masaaki

平成15～16年度 地域新生コンソーシアム研究開発事業成果報告書

キーワード: 製紙スラッジ、製紙スラッジ焼却灰、プラントレベル、人工ゼオライト、イオン交換

製紙スラッジは、製紙工程で排出される産業廃棄物であり、大部分が焼却・埋立処分されている。近年は、埋め立て場所の確保が困難となっており、再資源化方法の確立が急務となっている。本研究では、製紙スラッジ焼却灰から、プラントレベルにおける、Na、Ca、Fe、NH₄型人工ゼオライト合成条件を検討した。

実験方法

1. 製紙スラッジの分析

15種類の製紙スラッジについて、水分量、灰分量を測定・分析し、得られた製紙スラッジ焼却灰の化学組成をガラスビーブド法による蛍光X線分析法にて、鉱物組成をX線回折法にて同定した。

2. Na型人工ゼオライトの製造試験

カルシウム成分を約20wt%含有する一般的な製紙スラッジ焼却灰を用いた。合成には、それぞれ50、100リットルの反応容器を用いた。合成補助剤として、水ガラス3号(三ツ輪化学工業(株)製)を加え、水酸化ナトリウム水溶液にて95℃、4～6時間水熱反応を行い、Na型人工ゼオライトを得た。Na型人工ゼオライトは2回水洗を行い遠心分離機にて脱水した。脱水後は、棚型乾燥機で105℃12時間乾燥し粉末状とした。

3. Ca型人工ゼオライトの製造試験

1mol/l CaCl₂水溶液にNa型人工ゼオライトを投入し30分搅拌することで、交換性陽イオンをCa²⁺に置換し、Ca型人工ゼオライトを得た。なお、低pH領域ではゼオライトは分解し、高pH領域ではCaイオンが沈殿することから、1mol/l CaCl₂水溶液をあらかじめ塩酸にてpH=4～5に調製した。

4. Fe型人工ゼオライトの製造試験

ユーザーの要望によりFe含有5wt%が求められたが、5wt%(0.30mol/l) FeCl₃水溶液は強酸であるため、ゼオライトが分解し直接イオン交換が行えないため、0.01mol/l FeCl₃水溶液にCa型人工ゼオライトを投入30分搅拌後、塩酸にてpH=4～5に調製した0.3mol/l FeCl₃水溶液でイオン交換する2段階イオン交換法を採用した。

5. NH₄型人工ゼオライトの製造試験

NH₄Cl水溶液は、アルカリ領域でアンモニアガスを発生するため、Fe型同様、塩酸でpH=4～5に調製した0.2mol/l NH₄Cl水溶液にCa型ゼオライトを投入し、30分搅拌後、塩酸でpH=4～5に調製した1.0mol/l NH₄Cl水溶液でイオン交換を行う2段階イオン交換法を用いた。

結果と考察

1. 製紙スラッジの分析

水分は、50～80wt%、灰分は、2～20wt%であり、ばらつきが見受けられた。化学組成分析結果より、SiO₂:10～35wt%、Al₂O₃:15～70wt%、CaO:1～30wt%、MgO:5～20wt%、TiO₂:5～30wt%であり、SiO₂/Al₂O₃モル比が小さい結果が得られた。鉱物組成分析結果より、タルク、カオリン、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、アナターゼ酸化チタンが含まれていた。ゲーレンナイトが生成していることから、SiO₂がゲーレンナイトに取り込まれていることが明らかになった。

2. Na型人工ゼオライトの製造試験

得られた粉末の同定を行ったところ、反応後2時間でゼオライトが生成し始め、時間が経過するにつれてゼオライトを示すピーク高が大きくなる結果が得られた。ゼオライト種は条件を変えることにより、NaP及びゼオライトAが得られた。

3. Ca、Fe、NH₄型人工ゼオライト製造試験

それぞれのタイプの人工ゼオライトについて同定を行ったところ、ゼオライトを示すピークが確認でき、かつ、ゼオライトを分解せずにイオン交換を行うことができた。また、Ca型人工ゼオライトおよびFe型人工ゼオライトの化学組成分析結果より、Ca型人工ゼオライトについては、Na型人工ゼオライトと比較し、CaOが5～6wt%増加した。またFe型人工ゼオライトについてはCa型人工ゼオライトと比較しFe₂O₃が4～5wt%増加し、これらの結果からも良好にイオン交換が行われていることが示唆された。

この研究は、地域新生コンソーシアム研究開発事業「製紙スラッジ再資源化技術開発研究」の予算で実施した。