

製紙スラッジからのセルロース回収

—イオン液体を用いた分離—

山口真美 西田典由

Collection of cellulose from papersludge
-Separation by using ionic liquid-

YAMAGUCHI Mami and NISHIDA Noriyoshi

紙パルプ工場から排出される製紙スラッジ中のセルロース成分を有効利用するため、セルロース溶解能を有するイオン液体を用いて製紙スラッジ中の有機物（セルロース成分）と無機物を分離する技術の確立を目的として、溶解・分離条件の検討を行うとともに、複数の製紙工場から排出される製紙スラッジを用いた溶解試験を行った。その結果、有機物・無機物の組成比により2つのグループに大別でき、無機物の多いグループでは炭酸カルシウムを多く含んでいることがわかった。また、無機物の多いグループでは、析出物中で有機物の割合が約2倍となり分離効果が見られたものの、炭酸カルシウムの一部については残存していることが確認された。

キーワード：製紙スラッジ、イオン液体、セルロース、分離

はじめに

紙パルプ工場から排出される製紙スラッジのうち、一部は生スラッジとして再利用されているものの、大部分は焼却により減容されている。この焼却灰は、セメント原料や再生填料等に再資源化されているが、まだ、多くが埋立処分されており、更なる製紙スラッジの再資源化への取り組みが求められている。

そこで、製紙スラッジ中のパルプ成分と無機成分を分離して有効利用するために、セルロース溶解能を有するイオン液体(1-ブチル-3-メチル-イミダゾリウムクロライド (bmimCl))を用いて、複数の製紙スラッジについて溶解分離試験を行い、その前後の成分分析を行った¹⁾。

実験方法

1. 溶解・分離条件の検討

各製紙スラッジでの溶解分離試験を行う前段階として、溶解・分離条件について検討した。

(1)溶解条件

常温では固体である bmimCl (ALDRICH 製、融点 70°C) の融解及び、セルロースの溶解に伴う粘度上昇を抑えるために加熱が必要となる。120°C に設定したホットスターラー (アズワン 製 DP-1S) 上で行う方法と水浴 (アズワン 製 EW-100) 中 100°C で行う方法を比較した。

(2)分離条件

これまでの研究²⁾から、セルロースの溶解により粘度が上昇した溶液で固形物(無機物)を遠心分離する際に、粘度を低くする目的でジメチルスルホキシド (DMSO) を添加していたが、bmimCl の再生の面で難があることが分かっている。このため、DMSO を使用せず溶液の粘度を低下させるために、溶液を遠沈管に移し変えた後に再加熱してから遠心分離を行う方法を試した。

2. 製紙スラッジの分析

県内の製紙会社7社から排出される脱水スラッジを収集した。収集した脱水スラッジを適量採取してつばに入れ、恒温機 (アドバンテック東洋 製 DRX620DA) 中 105°C で2時間加熱した後に重量を測定した。その後、1時間加熱した後の重量との差が 5mg 以上の場合は、更に1時間加熱した後の重量を測定し、その平均減量を水分量とした。次に、電気炉 (アドバンテック東洋 製 FUL232FA) 中 600°C で30分間加熱したときの減量を有機物量とし、残量を無機物量とした。

また、恒温機 (アドバンテック東洋 製 DRX620DA 又は FV-630) 中 110°C で乾燥した後、ブレンダー (ワーリング 製 WB-1) を用いて粉碎したものを下記の試験に供した。

- ・ 電子顕微鏡 (日本電子 製 JSM-5510LV) による表面観察
- ・ 蛍光 X 線 (島津製作所 製 EDX-800) による元素分析
- ・ X 線回折 (株式会社 製 UltimaIV) による構造解析
- ・ 赤外分光光度計 (日本分光 製 FT/IR-480plus) による構造解析

この研究は、「イオン液体を利用した製紙スラッジの分離技術の確立 (社団法人愛媛県紙パルプ工業会からの受託研究)」の予算で実施した。

- ・ 熱分析装置（ブルカー・エイエックスエス(株)製 TG-DTA2010SA）による組成分析

3. 製紙スラッジの溶解実験

乾燥粉碎後の各製紙スラッジを 100℃水浴（アズワン(株)製 EW-100）中、マグネチックスターラー（アズワン(株)製 MSA-1）で攪拌しながら bmimCl 中で 3 時間溶解させた。溶解後は遠沈管に移して再加熱後、遠心分離機（久保田商事(株)製 KR-702）により遠心力 3,000g で 15 分間遠心分離し、上澄み液と沈殿物を分取した。上澄み液にエタノール（和光純薬工業(株)製）を加えることによりセルロースを析出させ、吸引ろ過により析出物とろ液に分けた。析出物は 105℃恒温機中で一晚乾燥させ、ろ液はロータリーエバポレーター（東京理科器械(株)製 CA-1112）により 40℃、70hPa で 2 時間減圧蒸留し、エタノールとイオン液体に分離した。試験方法の模式図を図 1 に示す。

なお、試験に供した bmimCl は 10g、スラッジは無機物の多いグループでは 0.5g とし、有機物の多いグループではセルロースの溶解により溶液の粘度が上昇するため 0.25g とした。

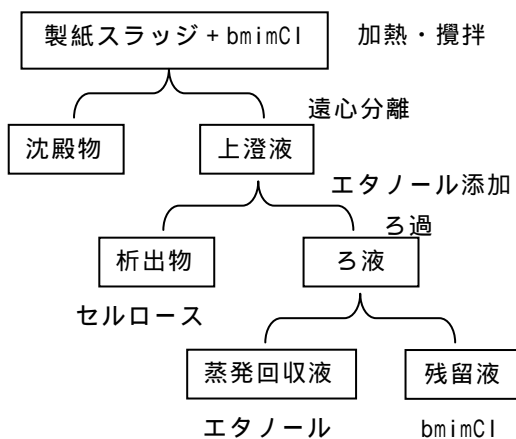


図 1 試験方法の模式図

結果と考察

1. 溶解・分離条件の検討

(1)溶解条件

ホットスターラー上 120℃で行う方法と水浴中 100℃で行う方法を比較した結果、水浴で行った方が粘度上昇が抑えられた。これは、ホットスターラーを用いた場合は熱の伝導は下方からのみであるのに対して、水浴の場合は、周囲からも加熱されるため温度が均一になりやすかったものと考えられる。

(2)分離条件

スラッジを溶解させた溶液を遠沈管に移し変えた後に再加熱することによって、溶液の粘度を低下させることができ、DMSO を添加することなく遠心分離で固形物を分離できた。

2. 製紙スラッジの分析

(1)水分量及び有機物・無機物の組成比

表 1 に各製紙スラッジの水分量 (%) 及び水分を除いた重量中の有機物・無機物の組成比 (%) を示す。

水分量は 56~65% で有機物・無機物の組成比との相関はなかった。有機物・無機物の組成比は、有機物の割合が小さい (30~40%) ものが 2 種類 (A,D)、大きい (80~95%) ものが 5 種類 (B,C,E,F,G) であった。

表 1 水分量及び有機物・無機物の組成比 (%)

スラッジ	水分	無機物	有機物
A	56	68	32
B	65	6	94
C	64	14	86
D	59	60	40
E	62	18	82
F	57	17	83
G	60	9	91

(2)電子顕微鏡による表面観察

低真空走査型電子顕微鏡を用いてスラッジ表面を観察した。乾燥・粉碎後の製紙スラッジを写真 1、電子顕微鏡写真を写真 2 に示す。

粉碎後にもかかわらず、繊維が固形物と絡まりあっており、物理的な分離は困難であることが推測された。



写真 1 乾燥・粉碎後の製紙スラッジ

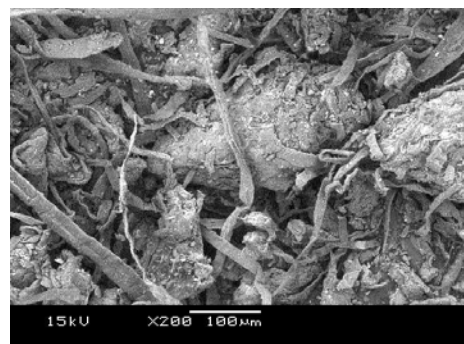


写真 2 電子顕微鏡写真

(3) 蛍光 X 線による元素分析

各製紙スラッジについて蛍光 X 線分析装置を用いて元素分析を行った結果を表 2 に示す。

無機物の多いグループ (A,D) についてはカルシウムの比率が大きく、填料として添加される炭酸カルシウムが多く含まれていることが推測された。有機物の多いグループ (B,C,E,F,G) については、ケイ素の比率が大きかった。

表 2 蛍光 X 線分析結果 (wt%)

スラッジ	Si	Al	Fe	S	Ca	Ti
A	12	14	1	1	72	-
B	73	-	10	12	5	-
C	64	21	5	5	3	3
D	27	7	1	1	62	1
E	65	17	8	6	2	1
F	53	29	2	10	3	3
G	50	30	4	12	3	-

※ここでは、当該分析装置で検出された元素を 100 としている。また、小数点第一位を四捨五入した。

(4) X 線回折による構造解析

無機物の多いスラッジ A と有機物の多いスラッジ B について X 線回折装置により測定した結果を図 2, 3 に示す。

スラッジ A は炭酸カルシウムとよく似たピーク形状であり、蛍光 X 線の分析結果と合致し、有機物の多いスラッジ B はセルロースパウダーと良く似ており、双方の違いは顕著であった。

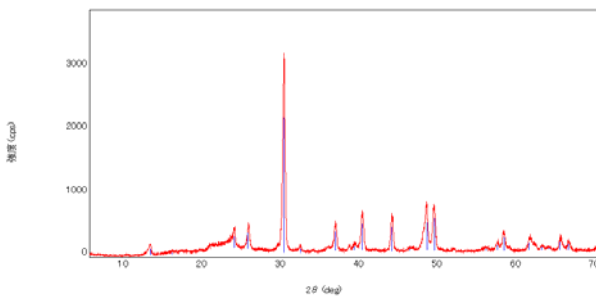


図 2 X 線回折 (スラッジ A)

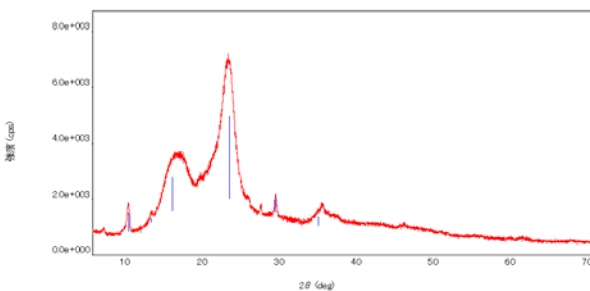


図 3 X 線回折 (スラッジ B)

(5) 赤外分光光度計による分析

赤外分光光度計を用いて ATR 法により測定した結果を図 4 に示す。無機物の多いグループ (A,D) については、セルロースに加えて 1,400cm⁻¹ 付近と 900cm⁻¹ 付近に炭酸カルシウムの CO₃²⁻ に由来するピークが現れた。

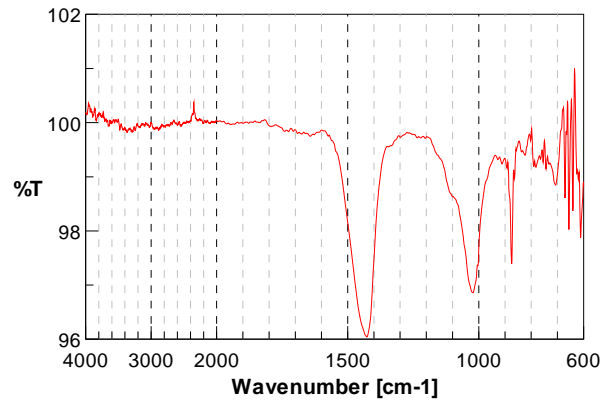


図 4 赤外吸収スペクトル (スラッジ D)

(6) 熱分析装置による組成分析

熱分析装置を用いて空気雰囲気下で 600℃まで加熱し、その減量から求めた各製紙スラッジ中の有機物の割合を表 3 に示す。電気炉による加熱減量から求めた値とほぼ同様であった。

表 3 各分析方法による有機物の割合 (%)

スラッジ	電気炉	熱分析
A	32	32
B	94	94
C	86	86
D	40	40
E	82	87
F	83	89
G	91	80

3. 製紙スラッジの溶解試験

(1) 析出物の組成分析

熱分析装置により求めた溶解前のスラッジ及び析出物中の有機物の割合を表 4 に示す。2 回の試験結果を比較すると、繰り返し精度はよくない。これは加温により溶液の粘度をある程度下げることができているものの不十分であるか、熱分析に使用する測定試料量が少なく不均一であったことが影響しているものと考えられる。無機物の多いグループについては、溶解前のスラッジと比べると析出物中の有機物の割合は約 2 倍になっており、分離の効果が確認できた。

表4 溶解前のスラッジ及び析出物の有機物の割合(%)

スラッジ	溶解前	析出物 (1回目)	析出物 (2回目)
A	32	60	58
B	94	95	97
C	86	77	88
D	40	89	66
E	87	91	65
F	89	92	79
G	80	99	88

(2)電子顕微鏡による表面観察

析出物の電子顕微鏡写真を写真3に示す。繊維状では析出していないこと、均一なシート状ではないこと及び空隙を持った構造をしていることが分かった。

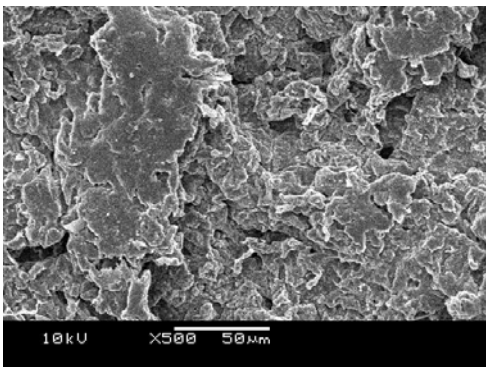


写真3 電子顕微鏡写真(析出物)

(3)蛍光 X 線による組成分析

スラッジ A~G から得られた析出物 A~G の蛍光 X 線分析結果を表5に示す。無機物の多いグループ(A,D)はカルシウムを多く含んでいた。一方、有機物の多いグループ(B,C,E,F,G)についてはイオン液体由来の塩素を含んでおり、上記(1)の組成分析において、塩素も有機物として捉えている可能性が示唆された。しかし、この方法では、析出物の大部分を占めると考えられる炭素や酸素を検出できないため、評価は難しい。

表5 蛍光 X 線分析結果 (wt%)

析出物	Si	Al	Ca	Ti	Cl
A	29	9	54	1	7
B	-	-	5	-	95
C	43	14	2	2	39
D	-	-	89	3	8
E	-	-	8	-	92
F	-	29	3	3	64
G	-	-	14	-	86

※ここでは、当該分析装置で検出された元素を100としている。また、小数点第一位を四捨五入した。

(4)X 線回折による構造解析

析出物の X 線回折の結果を図5,6に示す。析出物 A については炭酸カルシウムのピーク形状が現れ、炭酸カルシウムの一部が分離できず混在していることが分かった。析出物 B については、溶解前のスラッジにあった大きなピークが消えていることから、セルロースの結晶構造が消失し、非晶質になっているものと推測された。

また、沈殿物についても同様に測定した結果、無機物の多いグループ(A,D)については炭酸カルシウムのピーク形状が現れ、沈殿物中に炭酸カルシウムを構造変化無く回収することができた。

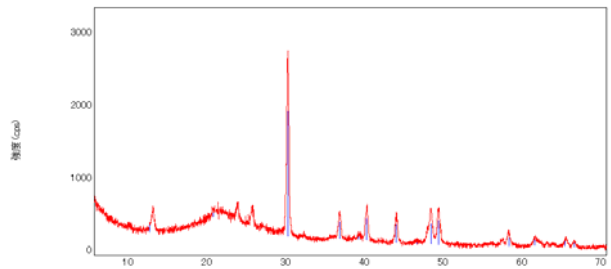


図5 X 線回折(析出物 A)

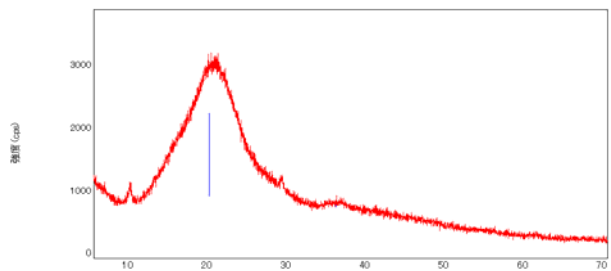


図6 X 線回折(析出物 B)

(5)赤外分光光度計による分析

赤外分光光度計を用いて分析した結果を図7に示す。無機物の多いグループ(A,D)については、1,400cm⁻¹付近と900cm⁻¹付近に炭酸カルシウムのCO₃²⁻に起因するピークが現れた。

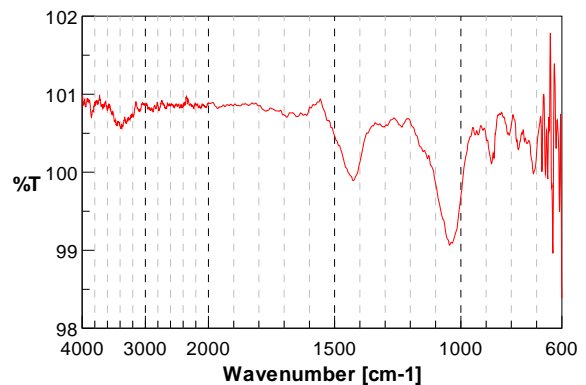


図7 赤外吸収スペクトル(析出物 A)

以上の結果により、無機物の多いグループにおいては析出物中の有機物の比率が約2倍となるなど、分離の効

果が見られたものの、依然として炭酸カルシウムが含まれていることが確認された。今後は、濃度や粘度を制御して、更に分離の精度を高めることが求められる。

4. 回収液の分析

回収液はスラッジ中の染料によると思われる着色があった。また、使用したイオン液体の約2割増しの重量で得られた。これは、イオン液体とエタノールの親和性が高いことにより、ロータリーエバポレーターによる分離が困難で、エタノールが多く残存しているためであると考えられた。

(1) プラズマ発光分光分析装置による分析

回収液を水で10倍希釈し、プラズマ発光分光分析装置（日本ジャーレルアッシュ(株)製 IRIS）を用いて測定したところ、マグネシウムは全てにおいて、また、カルシウムはスラッジF以外の全てにおいて検出された。更に、スラッジDについては亜鉛も検出された。

(2) 原子吸光分光光度計による分析

回収液を水で10倍希釈したものを原子吸光分光光度計（(株)日立製作所製 Z-2300）によりカルシウムとマグネシウムについて測定した。

有機物の多いグループ(B,C,E,F,G)に比べて無機物(カルシウム)の多いグループ(A,D)は倍量を溶解させているが、カルシウムは吸光度として1桁違う結果となり、プラズマ発光分光分析装置で検出できなかったスラッジFについても僅かながら検出した。また、マグネシウムは蛍光X線分析においては感度が低く検出されていないため元の含有量との比較はできないが、全てにおいて検出された。

ま と め

7社の製紙スラッジについて成分分析を行うと共に、イオン液体を用いた溶解試験を行い、以下の結果を得た。

1. 有機物及び無機物の組成比を測定したところ、有機物の割合は30～40%のものが2種類、80～95%のものが5種類であった。
2. 蛍光X線、X線回折及びIRによる分析を行ったところ、上記1の有機物の少ないグループと多いグループのそれぞれで似た傾向を示した。
3. 回収した析出物について有機物及び無機物の含有率を求めたところ、無機物の多いグループにおいては析出物中の有機物の含有率が約2倍になり、分離効果が見られた。
4. 無機物の多いグループの析出物には炭酸カルシウムが含まれていた。
5. 回収したイオン液体は染料によると思われる着色が見られるほか、カルシウム及びマグネシウムが溶解していることを確認した。

謝 辞

本研究を行うにあたり御指導いただいた国立大学法人高知大学の市浦准教授及び試料となる製紙スラッジを御提供いただいた製紙会社の方々に感謝申し上げます。

文 献

- 1) 大野弘幸, 深谷幸信: イオン液体を用いたセルロース類の省エネ溶解, セルロース利用技術の最先端(シーエムシー出版) p. 350-352(2008).
- 2) 中谷拓弘, 市浦英明, 大谷慶人, 中河三千代, 西田典由, 福垣内暁: 製紙スラッジの完全再資源化技術の開発-イオン液体の活用によるパルプ成分と無機成分分離条件の確立-, 紙パ技協誌, 64-10, 1196(2010)