

## 製紙スラッジからのセルロース回収（第2報）

## - イオン液体を用いた分離 -

山口真美 西田典由

Collection of cellulose from papersludge (Part2)

-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、有機物中のセルロース成分とその他の成分について分析を行うと共に、回収したセルロース成分の活用方法について検討した。その結果、全有機物中の推測セルロース量は概ね 70~80%で、その他に製紙用薬品等を含んでいることがわかった。また、製紙スラッジから回収したセルロース成分を NBKP に配合したシートを作製することができ、透気度の減少等物性に変化が見られ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、複数の製紙スラッジについて試料中のセルロース量を推測するとともに、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))を用いて溶解分離し、回収したパルプ成分の活用方法について検討した<sup>1)</sup>。

LHV-112) 中 50 で 2 時間減圧乾燥し試験に供した。製紙スラッジ約 0.5g に 72% 硫酸(和光純薬工業(株)製を 72% になるように調製したもの) 7.5ml を加え、時々かき混ぜながら 20 の水浴中で 2 時間放置した後、蒸留水 280ml を加え 120 の高圧蒸気滅菌器(アドバンテック東洋(株)製 STH307FA) 中で 1 時間加熱することによりセルロースを加水分解した。放冷後ろ過し、全量を 500ml として更に 20 倍に希釈したものを 1ml 採取し、フェノール試薬(和光純薬工業(株)製を 5% (w/V) に調製したもの) 1ml 及び硫酸 5ml を加えて攪拌し、20 分後に紫外可視近赤外分光光度計(日本分光(株)製 V-570) で 490nm の吸光度を測定した。あらかじめグルコースを用いて作成した検量線から試料中に含まれるグルコースを定量し、下式によりセルロース量を推測した。

$$\text{推測セルロース (g)} = \text{定量グルコース (g)} \times \frac{\text{セルロース構成単位の分子量 (162)}}{\text{グルコースの分子量 (180)}}$$

## 実験方法

## 1. 製紙スラッジの分析

## (1)セルロース量の把握

製紙スラッジ中のセルロース量を把握する新たな指標とするため、県内の製紙会社 7 社から排出された脱水スラッジ A~G を、恒温機(アドバンテック東洋(株)製 DRX620DA 又は FV-630) 中 110 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更にバキュームオープン(タバイエスベック(株)製

ここで推測セルロースとしているのは、セルロースを加水分解して得られるグルコースの他に、ヘミセルロース等の多糖類が加水分解されてできるマンノース等の吸収ピークが重なるためである。

また、脱水スラッジを適量採取してつぼに入れ、恒温機(アドバンテック東洋(株)製 DRX620DA) 中 105 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て乾燥重量を求めた後、電気炉(アドバンテック東洋(株)製 FUL232FA) 中 600 で

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。

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。

## (2)セルロース以外の有機物の把握

各製紙スラッジ 1.0mg を熱分解 GC/MS(日本電子(株) JMS-AMSUN200)により熱分解温度 550、注入口温度 300、スプリット比 50:1 で分析した。使用したカラムは HP-5ms で、50 から 300 まで 10 /min で昇温し、10分間保持した。

## 2. 分離条件の検討

有機物が多いと析出物が bmimCl を含んだゲル状となり、洗浄により bmimCl を取り除くことが難しい。そこで、回収物中のイオン液体の残存防止について検討した。有機物の多いスラッジ B0.5g 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 (ALDRICH 製) 20g 中で 3 時間溶解させた。溶解後は試験管に移して再度加熱し、遠心分離機(久保田商事(株)製 KR/702)により遠心力 3,000×g で 15 分間遠心分離して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た。

### (1)ゲルの微細化

セルロースを析出させた懸濁液をホモジナイザー(Heidolph 製 DIA X900)を用い粉碎した。

### (2)イオン液体の残存防止

ろ過により分離した析出物を 3 等分し、それぞれをエタノール、水及び熱水で洗浄して乾燥させた後、低真空走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製 JSM-5510LV)付属のエネルギー分散型 X 線分析装置(EDAX Inc. 製 Genesis2000)により構成元素を定量した。

## 3. 回収セルロースの利用方法の検討

回収セルロースの利用方法としては、これまでエタノールを得るための糖化处理等の研究がなされてきたが、今回は回収物をそのまま素材として利用する方法について検討した。

### (1)セルロースパウダーを用いた利用方法の検討

セルロースパウダー(アドバンテック東洋(株)製)を上記 2 と同様の条件で溶解させたものをエタノール中に注射器で押し出した。同様に溶解させエタノールにより析出させたものを離解機(熊谷理機工業(株)製 No.127)により離解した NBKP に混合し、自動角型シートマシン(熊谷理機工業(株)製 No.2575-1)を用いて手抄きシートを作製した。

### (2)製紙スラッジから回収したセルロースの紙への配合

有機物の多いスラッジ B と無機物の多いスラッジ D について上記と同様の処理を行って得られた析出物を離解機で離解した NBKP に混合し、自動角型シートマシンを用いて一辺 25cm の手抄きシートを作製し、低真空走査型電子顕微鏡による観察を行った。

### (3)回収セルロース配合紙の物性試験

上記(2)で作製したシートについて、横型引張試験機

(熊谷理機工業(株)製 No.2000-C)、クレム吸水度試験機(テスター産業(株)製 PU-802)、透気度試験機(熊谷理機工業(株)製)及び白色度計(日本電色工業(株)製 PF-10)を用いて物性試験を行った。

## 4. 回収イオン液体に蓄積する物質の分析

回収したイオン液体には製紙スラッジ中の色素に由来すると思われる着色が見られる。イオン液体中に蓄積する物質を特定するために、析出物を分離した後のろ液中に溶解している成分について分析した。ここで、試験に使用した bmimCl は 20g、製紙スラッジは 0.5g で、析出物をろ過により取り除いた後、ろ液にエタノールを加え全量を 100ml とした。

### (1)原子吸光分光光度計による分析

以前の試験において<sup>2)</sup>、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)により検出されたカルシウム、マグネシウム及び亜鉛について原子吸光分光光度計(株)日立製作所製 Z-2300)により定量した。

### (2)熱分解 GC/MS による分析

試料 1 μ について上記 1(2)と同様の条件で分析した。

## 5. イオン液体中でのセルロースの分子量変化

イオン液体に製紙スラッジを溶解させることにより、含まれるセルロースの分子量が変化することが想定された。そこで、製紙スラッジ B 及び D について、イオン液体溶解前後のセルロースのピークトップ分子量(以下、Mp とする。)を測定することとした。イオン液体溶解前の製紙スラッジと、製紙スラッジをイオン液体に溶解させた後に析出させたセルロースを、塩化リチウム(関東化学(株)製)/ジメチルアセトアミド(和光純薬工業(株)製) 8wt% 溶液に溶解させ、サイズ排除クロマトグラフィー(島津製作所(株)製 LC-10AD)により製紙スラッジ中のセルロースの Mp を分析した。分析は ShodexSB-806HQ カラムにより行い、溶離液にはジメチルスルホキシド(和光純薬工業(株)製):ジメチルホルムアミド(和光純薬工業(株)製) = 75:25 溶液(10mM 塩化リチウムを含む)を用いた。

## 結果と考察

### 1. 製紙スラッジの分析

#### (1)セルロース量の把握

製紙スラッジの構成を図 1 に、製紙スラッジ中の有機物の構成を図 2 に示す。製紙スラッジ中の推測セルロースの割合は試料により大きな差が見られるが、全有機物中に占める割合は製紙スラッジ D を除いて 70~80% であった。

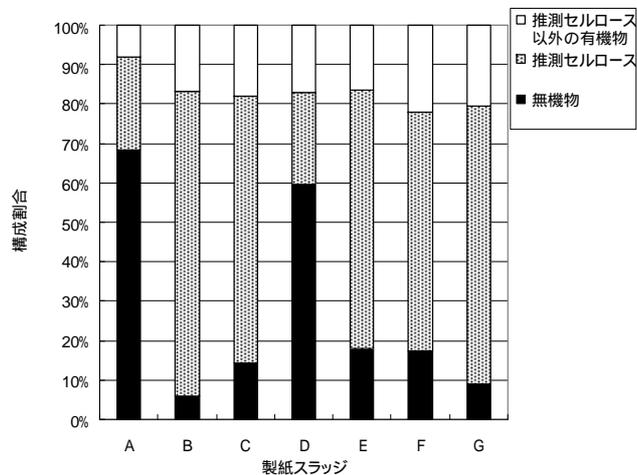


図1 製紙スラッジの構成

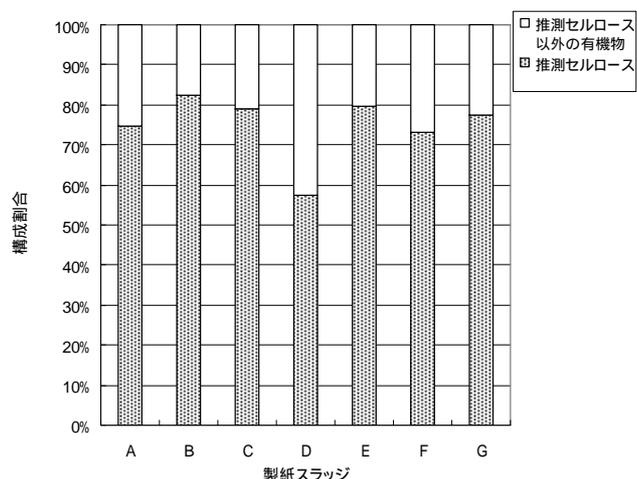


図2 製紙スラッジ中の有機物の構成

(2)セルロース以外の有機物の把握

検出された製紙スラッジ中のセルロース以外の有機物について、得られたマススペクトルから熱分解生成物の構造解析を行い、それを元に熱分解前の物質の構造を表1のように推測した。各スラッジ中のセルロース以外の有機物を表2に示す。製紙・紙加工用薬品(SBR、rosin、PAM、AKD)の他、リグニンや印刷に使用されたとと思われるカーボンブラックが確認され、各製紙スラッジによりその種類及び含有量は異なった。

熱分解前の物質	熱分解生成物
SBR	トルエン、スチレン
rosin	アビエチン酸及びその脱水物
lignin	メトキシフェノール類
carbon black	PAHs、ピフェニルなど
PAM	アミン類
AKD	脂肪酸

表2 セルロース以外の有機物

スラッジ	SBR	rosin	lignin	carbon black	PAM	AKD
A	+++		+			+
B	+++	++				
C	++		++	+		++
D	+++			+++		+
E		+			+	+++
F		+				++
G		+				+

(多量に存在“+++”、存在“++”、おそらく存在“+”とした。)

2. 分離条件の検討

(1)ゲルの微細化

ホモジナイザーによる粉碎処理により、ゲルを微細化することが可能であった。

(2)イオン液体の残存防止

析出物(洗浄後)の構成元素の定量結果を表3に示す。エタノール洗浄の場合、窒素と塩素が検出されたことからイオン液体(bmimCl: C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>)が残存していると推測されたが、水及び熱水で洗浄した場合は検出されず、イオン液体の残存防止に水が効果的であることが示唆された。

表3 析出物(洗浄後)の定量結果(wt%)

検出元素	エタノール	水	熱水
C	50.80	47.75	49.62
N	4.98	-	-
O	42.31	51.73	49.10
Mg	-	0.08	-
Al	0.16	0.29	1.20
Si	0.10	0.15	0.08
Cl	2.38	-	-

3. 回収セルロースの利用方法の検討

(1)セルロースパウダーを用いた利用方法の検討

セルロース溶解液をエタノール中に注射器で押し出すことにより、再生セルロース繊維を得ることができた。また、シートマシン抄紙機を用いて、溶解・析出させたセルロースをNBKPに配合したシートを作製することができた。

(2)製紙スラッジから回収したセルロースの紙への配合

上記(1)の結果を受け、同様に自動角型シートマシンを用いて作成したシートについて、各シートの重量及び計算により求めた析出物の配合割合を表4、電子顕微鏡写真を図3、4に示す。製紙スラッジB及びDから回収したセルロースを配合して作製したシートB及びDは共に回収セルロースがNBKP繊維間の隙間を埋めるような状態でシート化されているが、無機物の多いスラッジD

については除去できずに残った無機物と見られる微細な粒子が観察された。

表4 回収物の配合率及びシート重量

	N	B1	B2	B3	B4	D1	D2	D3	D4
配合率 (%)	0	2	4	13	19	2	10	16	22
重量 (g)	3.84	3.72	3.63	4.01	3.79	3.77	3.92	4.05	4.02

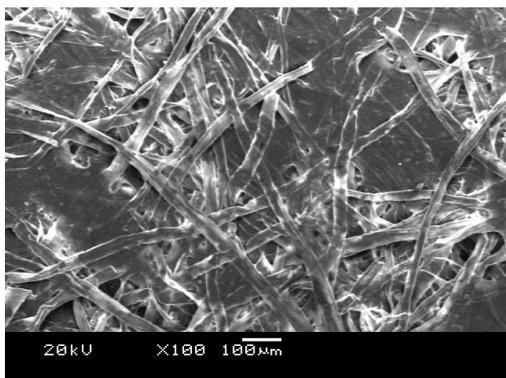


図3 電子顕微鏡写真(シートB)

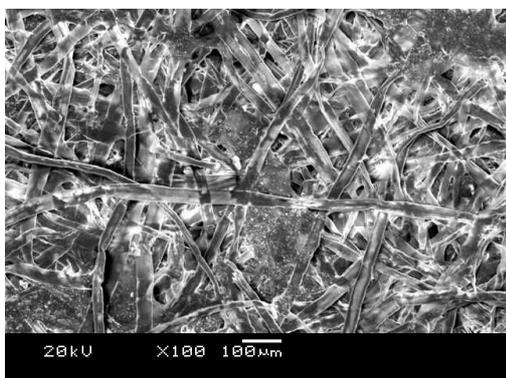


図4 電子顕微鏡写真(シートD)

(3)回収セルロース配合紙の物性試験

各物性試験の結果を図5～8に示す。スラッジBの回収物を配合したシートB3、B4については引張強さ及び引張破断伸びが大幅に増加した。また、シートB、D共に回収物の配合量が増えるにつれて吸水度と透気度は減少したが、これはパルプ繊維間の隙間に回収物が入り込んだことによると考えられる。シートBに比べるとシートDの白色度の低下が著しいが、シートD1～D4にはスラッジ中の色素に由来すると思われる着色を目視においても確認しており、白色度の低下につながったものと考えられる。

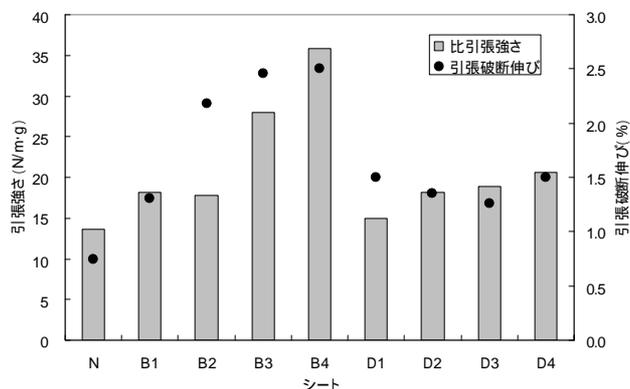


図5 引張特性(定速伸張法)

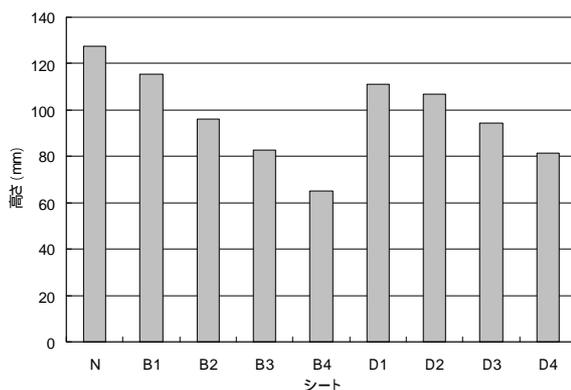


図6 吸水度(クレム法)

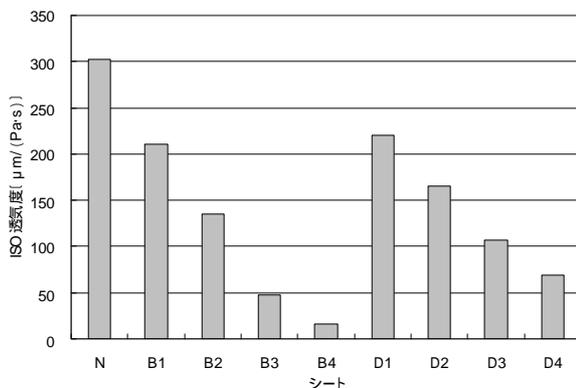


図7 透気度(ガーレー試験機法)

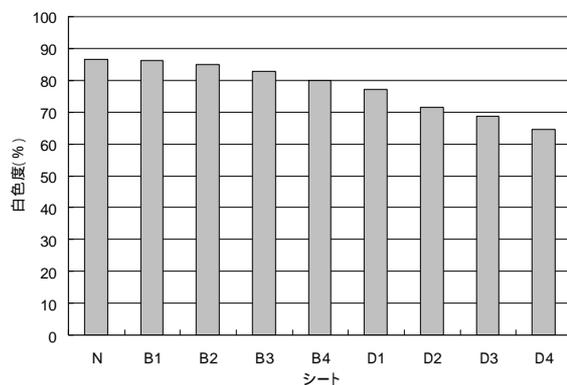


図8 ISO白色度(拡散青色光反射率)

#### 4. 回収イオン液体に蓄積する物質の分析

##### (1)原子吸光分光光度計による分析

原子吸光分光光度計により定量した結果を表5に示す。炭酸カルシウムを多く含むAとDのスラッジを処理したる液A、Dについては、回収液中に約1mgのカルシウムが溶解していたが、それは溶解試験に用いた製紙スラッジ重量(0.5g)の0.2%と微量であった。

表5 回収液(100ml)の中に含まれる元素

回収液	Ca	Mg	Zn
A	1.222	0.014	0.010
B	0.057	0.033	0.001
C	0.093	0.009	0.115
D	1.113	0.031	0.156
E	0.071	0.042	0.007
F	0.020	0.026	0.013
G	0.057	0.013	0.007

##### (2)熱分解 GC/MS による分析

イオン液体及びエタノール以外には特に目立ったピークは見られなかった。

#### 5. イオン液体中でのセルロースの分子量変化

イオン液体溶解前後のセルロースのMpを表6に示す。イオン液体溶解後の製紙スラッジ中のセルロースのMpは、溶解前に比べ20%前後小さくなっていると推測された。ただし、塩化リチウム/ジメチルアセトアミドに対するセルロースの溶解度は低く、重合度の高いセルロースは溶解不十分である可能性がある。

また、スラッジBとDでは溶解前のMpが大きく異なっており、スラッジを構成する繊維の種類や古紙の割合等によりMpに差があるものと考えられる。

表6 イオン液体溶解前後のMp

試料		Mp
スラッジB	イオン液体溶解前	$2.00 \times 10^5$
	イオン液体溶解後	$1.59 \times 10^5$
スラッジD	イオン液体溶解前	$1.28 \times 10^5$
	イオン液体溶解後	$1.06 \times 10^5$

## ま と め

イオン液体を利用した製紙スラッジの分離技術確立するため、製紙スラッジの分析及びイオン液体処理物の物性等を評価した結果、下記の結果を得た。

1. 製紙スラッジに含まれる有機物中の推測セルロース量は7~8割であり、その他に製紙用薬品等が含まれる。
2. 回収セルロース中へのイオン液体の残存防止に粉碎による微細化及び水洗浄が有効である。
3. 回収セルロースをNBKPに配合したシートを作製することができ、透気度の減少等物性に変化が見られた。
4. 回収イオン液体中にはカルシウム等が検出されたが、ごく微量であった。
5. イオン液体処理により、製紙スラッジ中のセルロースのMpは小さくなる可能性が示唆された。

## 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) 350-352(2008).
- 2) 山口真美, 西田典由: 製紙スラッジからのセルロース回収(愛媛県産業技術研究所研究報告) 49, 34-38(2011).