

## 製紙スラッジからのセルロース回収（第3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(Part3)  
-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に、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を確認することを目的として、分離性能の向上及び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、イオン液体処理した製紙スラッジにアセトンを加えることによって、溶液の粘度を下げることができ、遠心分離による無機物の分離性能が向上した。また、製紙スラッジから回収したセルロースを用いた塗工紙及び再生繊維の作製が可能であることを確認した。

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の一種である1-ブチル-3-メチル-イミダゾリウムクロライド (bmimCl) を用いて製紙スラッジ中のセルロースを溶解し分離・回収する際の分離効率の向上及び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>。

## 実験方法

## 1. 供試材料

今回実験に使用した製紙スラッジの組成を表1に示す。これらは、県内の製紙会社から排出されたもので、名称及び測定値は前報までに使用したものをを用いた<sup>2),3)</sup>。

表1 実験に使用した製紙スラッジの組成

	無機物 (%)	推測セルロース (%)	推測セルロース以外の有機物 (%)
スラッジB	6	78	16
スラッジD	60	23	17

## 2. 溶解セルロースの分離性能向上に関する検討

## (1) 過冷却状態のbmimClと各種溶媒の親和性の評価

過冷却状態のbmimCl (ALDRICH製) 1gに各種溶媒 (和光純薬工業(株)製) 2mlを加え試験管ミキ

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及び高機能発現条件の確立研究 (社団法人愛媛県紙パルプ工業会からの受託研究)」の予算 (紙産業技術センター) で実施した。

サー（柴田科学(株)製 TTM-1）を用いて振とう後放置し観察した。

### (2) 溶解セルロースへの溶媒添加試験

bmimCl 20g にセルロースパウダー（アドバンテック東洋(株)製）0.5g を加え、100 の水浴（アズワン(株)製 EW-100）中で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3時間溶解させた。次に、溶解液1gに上記(1)で混合した溶媒を適量加えて掻き混ぜ、状態を観察した。

### (3) スラッジ溶解液へのアセトン添加

スラッジ D 1g を bmimCl 20g に溶解させた後に等分し、一方を加熱し、もう一方にはアセトン 20ml を添加して振り混ぜた後、遠心分離機（久保田商事(株)製 KR/702）を用いて 3000×g で 15 分間遠心分離した。それぞれの上澄み液を取り出してエタノールを加えることによりセルロースを析出させて分離し、105 の送風定温乾燥機（アドバンテック東洋(株)製 DRX620DA）で乾燥させた後、600 の電気マッフル炉（アドバンテック東洋(株)製 FUL232FA）で 30 分強熱した時の残渣を無機物、減量分を有機物とした。

## 3. 回収セルロースの活用方法に関する検討

### (1) 溶解セルロース塗工紙

セルロースパウダーをイオン液体に溶解させた溶液（bmimCl：セルロースパウダー=40：1（w/w））及びスラッジをイオン液体に溶解させ（bmimCl：スラッジ B=40：1（w/w）、bmimCl：スラッジ D=20：1（w/w））遠心分離した上澄み液を濾紙（アドバンテック東洋(株)製 No.2）の両面に塗工した後に蒸留水中に浸漬してセルロースを析出させ、送風定温乾燥機中 70 で乾燥させる作業を2回行った。低真空走査型電子顕微鏡（日本電子(株)製 JSM-5510LV）で表面及び断面を観察するとともにガス透過度試験機（GTR テック(株)製 GTR-11AET）を用いて酸素と窒素について JIS K 7126 の A 法（差圧法）によるガス透過度試験を実施した。

### (2) 溶解セルロースを用いた再生繊維

上記(1)と同様に溶解させたセルロースパウダー、スラッジ B 溶解液を遠心分離した上澄み液、スラッジ D 溶解液を遠心分離した上澄み液及びスラッジ D 溶解液にアセトンを添加して遠心分離した上澄み液からアセトンを蒸発除去したものを紡糸用原料として用いた。それぞれを内径 0.4mm の針を使用してエタノール中にシリンジで押し出し、蒸留水で洗浄した後に吊り下げた状態で自然乾燥して再生繊維を得た。作製した繊維について電子顕微鏡で観察するとともに、テンシロン材料万能試験機（(株)エー・アンド・デイ製 RTE-1210）を用いて引張強度を、金属顕微鏡（カールツァイス(株)製 Axio Scope MAT）を用いて繊維径をそれぞれ5点ずつ測定し平均値を算出した。

## 結果と考察

### 1. 溶解セルロースの分離性能向上に関する検討

#### (1) 過冷却状態の bmimCl と各種溶媒の親和性の評価

イオン液体と溶媒の親和性について表 2 に示す。無極性溶媒であるヘキサンとジエチルエーテルは 2 層に分離し、アルコール類、水及び酢酸などの極性プロトン性溶媒とは混和した。また、極性非プロトン性溶媒については、ジメチルスルホキシド（DMSO）や N,N-ジメチルアセトアミド（DMAc）とは混和したが、アセトン及びテトラヒドロフラン（THF）は攪拌時に白濁するなど部分的に混和している様子は見られるものの 2 層に分離した。この結果を受けて、ヘキサンとジエチルエーテル以外の溶媒については bmimCl に添加して利用できると考えた。

表 2 イオン液体と各種溶媒との親和性

ヘキサン	×	DMAc		1-ブタノール	
ジエチルエーテル	×	DMSO		ギ酸	
アセトン		エタノール		酢酸	
THF		2-プロパノール		水	

×：2層に分離      ：2層に分離（一部混和）      ：混和      ：速やかに混和

## (2) 溶解セルロースへの溶媒添加試験

溶解セルロースへの溶媒添加試験の結果を表3に示す。極性プロトン性溶媒についてはゲル状となり、THF、DMSO及びDMAcについては多量に添加した場合に微細な粉末状で析出し、アセトンについてはセルロースの析出は見られなかった。このことから、アセトン以外の溶媒はセルロースを析出させるために利用でき、アセトンはセルロースを溶解状態のまま利用できると考えた。

表3 溶解セルロースへの溶媒添加試験

アセトン		エタノール	ゲル	酢酸	ゲル
THF	微粉末	2-プロパノール	ゲル	水	ゲル
DMAc	微粉末	1-ブタノール	ゲル		
DMSO	微粉末	ギ酸	ゲル		

## (3) 溶解セルロースへのアセトン添加試験

スラッジ溶解液の遠心分離後の様子を図1に示す。アセトンを添加したものは上澄み液がアセトン層とアセトンとbmimClの混合層と推測される2層に分離した。

分離前のスラッジ全体と回収物中の無機物の割合を図2に示す。無機物の割合は、分離前のスラッジ全体に比べるとアセトンを添加せず遠心分離したものが約1/2であるのに対し、アセトンを添加して遠心分離したものについては約1/6に減少した。これは、アセトンを添加することにより溶液の粘度を低下させることができ、添加しないものに比べて遠心分離による無機物の分離性能が向上したものと考えられる。



図1 遠心分離後の様子

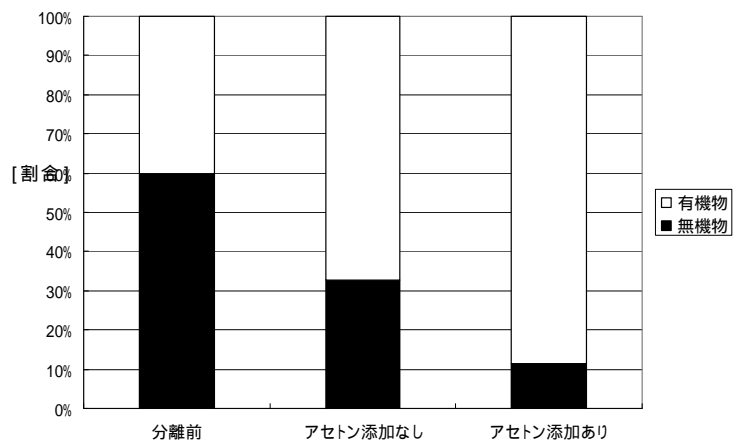


図2 無機物の割合

## 2. 回収セルロースの活用方法に関する検討

## (1) 溶解セルロース塗工紙

セルロースパウダー溶解液及びスラッジ溶解液を塗工した濾紙の表面及び断面を電子顕微鏡で観察すると、図3～8のように濾紙表面に膜が形成されていることが確認できた。しかし、部分的に亀裂や穴が見られた他、スラッジの場合は分離不十分であった無機物の粒子も見られた。

セルロースパウダー溶解液塗工紙についてガス透過度試験機(GTR テック(株)製 GTR-11AET)を用いて酸素と窒素についてJIS K 7126のA法(差圧法)によるガス透過度試験を実施したところ、表4のように透過量は大変小さな値であり、ガスの透過を阻止していることがわかった。しかし、電子顕微鏡による観察で認められた亀裂等の影響で全く阻止力のないサンプルもあるなど、ばらつきが大きく見られた。なお、スラッジ溶解液塗工紙については、残存する無機物の影響で生成膜の強度や濾紙との密着性が劣ることなどから、ガス透過度試験にはいたらなかった。

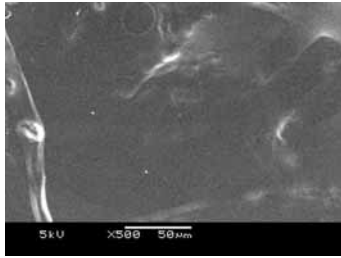


図3 塗工紙表面  
(セルロースパウダー)

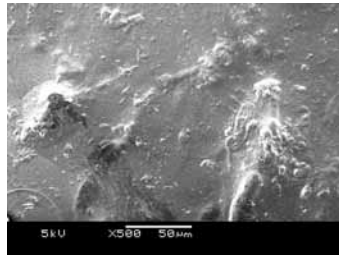


図4 塗工紙表面  
(スラッジ B)

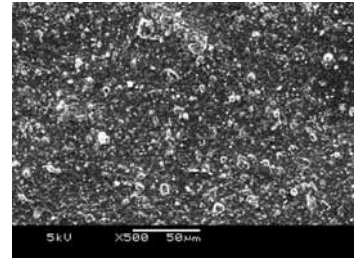


図5 塗工紙表面  
(スラッジ D)

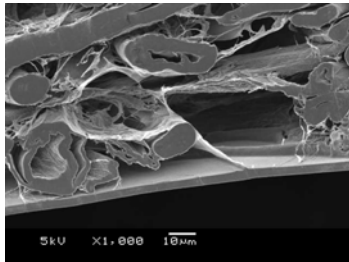


図6 塗工紙断面  
(セルロースパウダー)

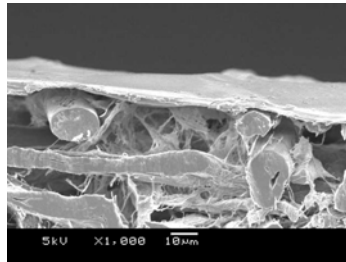


図7 塗工紙断面  
(スラッジ B)

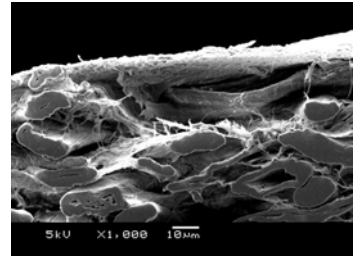


図8 塗工紙断面  
(スラッジ D)

表4 ガス透過度試験結果(セルロースパウダー)

成分	透過度(cc/m <sup>2</sup> ・24hr・atm)
O <sub>2</sub>	1.73
N <sub>2</sub>	4.16

(2) 溶解セルロースを用いた再生繊維

作製した繊維表面の写真を図9～12に示す。セルロースパウダーは乾燥時の収縮による縦縞が見られ、スラッジBは不均一に収縮し歪な形となった。スラッジDについては残存する無機物の影響で凹凸しているが、アセトンを添加したものは粒径の大きい無機物が遠心分離により取り除かれたことで表面が平滑になった上に少量残存する無機物が図9にみられるような乾燥時の収縮皺をも防いでいると考えられる。これらのことから、原料中に含まれる無機物やセルロース以外の有機物の量や種類が繊維形状に影響を及ぼすことが示唆された。

次に、引張強度と繊維径の測定結果を図13に示す。スラッジDは含有する無機物が乾燥時の収縮を妨げたことにより、他に比べて繊維径が大きくなった。引張強度について4つの試料を比較すると、スラッジDにアセトンを添加したものが他に比べて大きくなっており、図9～12のように、アセトン添加した繊維の形状がより均一であるため、荷重が均等に分散したことによるものと推測される。

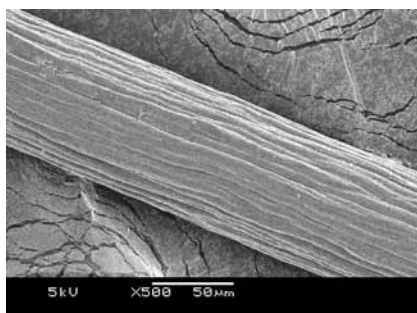


図9 繊維表面  
(セルロースパウダー)

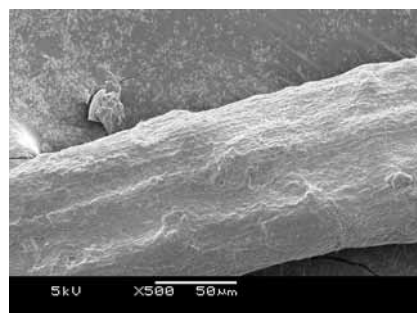


図10 繊維表面  
(スラッジ B)

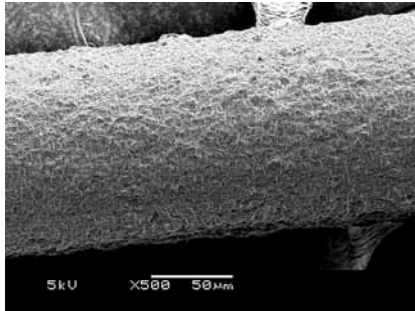


図 11 繊維表面  
(スラッジ D)

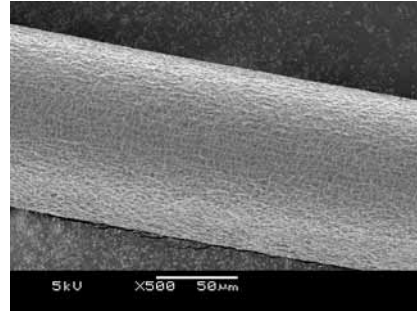


図 12 繊維表面  
(スラッジ D・アセトン添加)

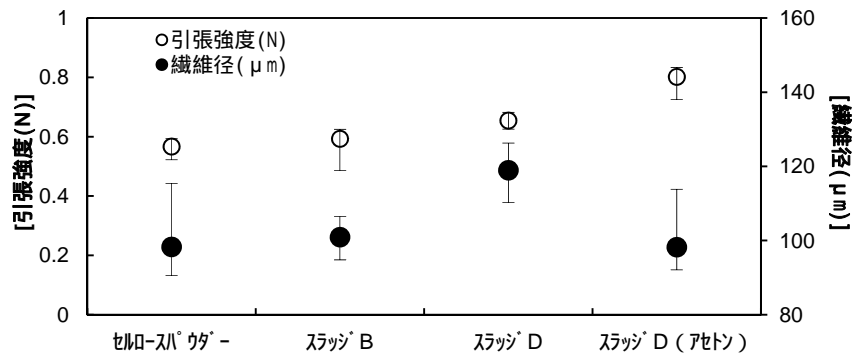


図 13 引張強度及び繊維径

## ま と め

製紙スラッジ中のセルロース成分を有効利用するため、イオン液体処理による製紙スラッジ中の無機物とセルロース成分の分離性能の向上及び回収したセルロース成分の活用方法について検討し、下記の結果を得た。

1. スラッジ溶解後の bmimCl にアセトンを添加することにより溶液の粘度を低下させることができ、遠心分離による無機物の分離性能が向上した。
2. 溶解セルロース塗工膜に酸素及び窒素ガスの透過阻止力が確認できたが、スラッジを使用する場合、強度や密着性を改善するための更なる検討が必要である。
3. スラッジから回収したセルロースを用いて再生セルロース繊維を作製することが可能であり、セルロースパウダーを用いたものに比べて遜色ない引張強度を有することが分かった。

## 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).
- 3) 山口真美, 西田典由: 製紙スラッジからのセルロース回収 (第 2 報), 愛媛県産業技術研究所研究報告, 50, 53-57(2012)