

循環型社会形成推進科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

・研究課題名=イオン液体を用いた製紙スラッジに含まれるパルプ成分と無機成分の分離 —低環境負荷を特徴とするリサイクル技術の開発—

・研究番号= (K 2 0 1 3)、(K 2 1 5 2)

・国庫補助金精算所要額 (円) =10,240,000 円

・研究期間 (西暦) =2008~2009

・代表研究者名=市浦 英明 (高知大学)

・共同研究者名=福垣内 暁、西田 典由、中河 三千代 (愛媛県産業技術研究所)

・研究目的 = 産業廃棄物である製紙スラッジ (図 1) には、パルプ短繊維および紙の白色度などの向上を目的として添加した酸化チタンやカルシウム成分などの無機成分が含まれている。現在、製紙スラッジの有効な再生利用法として注目されている再生填料はパルプ成分を 600℃以上の高温で焼成することにより、取り出した無機成分を再生填料として紙に再利用するものである。しかしながら、パルプ成分を焼成する手法では、パルプ成分が有効活用できない。そこで、本研究ではイオン液体を用いて、パルプ成分と無機成分の分離を試みる。イオン液体がパルプ成分のセルロースを溶解する性質を利用して製紙スラッジからパルプ成分を溶解・抽出することにより、低エネルギー、且つ、環境に優しい製紙スラッジの再生利用システムの確立を試みる。

製紙スラッジ粒径、処理時間およびイオン液体量が、製紙スラッジ中のパルプ成分および無機成分の回収率に及ぼす影響を検討した。

・研究方法 = イオン液体として、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド(BMIC) (図 2) を使用した。

BMIC を 20g 添加したテフロン製容器に、粉末状の製紙スラッジを入れ、100℃、250 rpm で攪拌を行った。得られた溶液をテフロン製の遠心管に移し、100℃に再び加熱した後、遠心分離機 (KUBOTA 5200) によりセルロースの溶解したイオン液体と無機成分に分離した (図 3)。上澄みのイオン液体を取り出し、セルロースの貧溶媒であるエタノールを加え、パルプ成分であるセルロースを析出させた。析出したセルロースは PTFE (四フッ化エチレン樹脂) ろ紙

(ADVANTEC PF050 SIZE90mm)でろ過することにより回収した。回収したパルプ成分および無機成分は、それぞれマッフル炉(Yamato FM37)で 700°C30 分、有機分を燃焼させ、有機成分と無機成分の回収率を算出した。

イオン液体とエタノールの混合溶液はロータリーエバポレーターを用いて、減圧蒸留することにより分離・回収した。

・結果と考察= 粒径が 4.75 mm、1 mm の製紙スラッジを用いて、粒径が回収率に及ぼす影響を検討した。分離手法として、金属製の網状容器(200 メッシュ、オープニング 70 μ m) (図 4) を用いた。その結果を図 5 に示す。粒径が小さくなるにつれて、パルプ成分回収率は高くなり、粒径 1 mm 以下では、最大 83.46%の回収率であった。粒径が小さい場合、イオン液体と接する表面積が増えたことにより、イオン液体により溶解したパルプ成分が増加したと考えられる。一方、無機成分回収率は、粒径が小さくなるにつれて、低下する傾向を示した。製紙スラッジ中のパルプ成分の溶解量が多くなるにつれて、無機成分が微粒子化し、今回の実験で使用した金属製網状容器の網目から漏出するためであると推測される。

そこで、これら課題解決を目的として溶解した後、遠心分離を用いる手法を行った。図 6 に、イオン液体を用いてパルプ成分を溶解した後、遠心分離を用いる手法を用いた場合のパルプ成分、無機成分および総回収率を示す。このグラフより、粉末状のパルプ成分回収率は約 50%、無機成分回収率は約 70%、総回収率は約 60%であった。この値は網状容器を用いる手法と比較して、無機成分回収率は約 10 倍、総回収率は約 1.2 倍の向上を示した。これより、遠心分離を使用する方法は有効であることが示された。一方、約 1mm の製紙スラッジを使用した場合パルプ成分回収率 (9 時間後) は約 25%、無機成分の回収率は約 95%であった。パルプ成分回収率は粉末状の製紙スラッジの方が、無機成分回収率は粒径が 1mm の製紙スラッジの方が良い値を示した。粒径が小さい場合、パルプ成分は溶解し易いが、無機粉末が微粉末状になることから回収が難しくなる傾向を示した。減圧蒸留により回収した使用済みイオン液体の回収率は約 88%であった。回収したイオン液体のパルプ成分溶解能は維持できることを確認した (図 7)。

・結論 = 本研究で、検討を重ねた結果、イオン液体を用いてパルプ成分を溶解した後、遠心分離を行うことにより、パルプ成分と無機成分を効率的に分離することが可能であった。溶解条件を分析した結果、攪拌、製紙スラッジ粒径および反応時間が、パルプ成分回収率に強い影響を持つことが分かった。

このことから、無機成分だけでなく、従来、再利用が不可能であったパルプ成分を再利用することが可能となった。回収した無機成分は、再生填料としてだけでなく、ゼオライトなどの環境浄化材としての展開が期待される。また、使用したイオン液体およびエタノールは再利用することが可能であり、新たな廃棄物を産み出すことなく、製紙スラッジの完全再資源化を行うことができる。

使用したイオン液体およびエタノールは、再利用することができ、低環境負荷で製紙スラッジの資源化が可能になる。

図 8 に示すシステムの確立により、新しい製紙スラッジ処理手法の創出が期待される。



図1 本研究で用いた製紙スラッジ

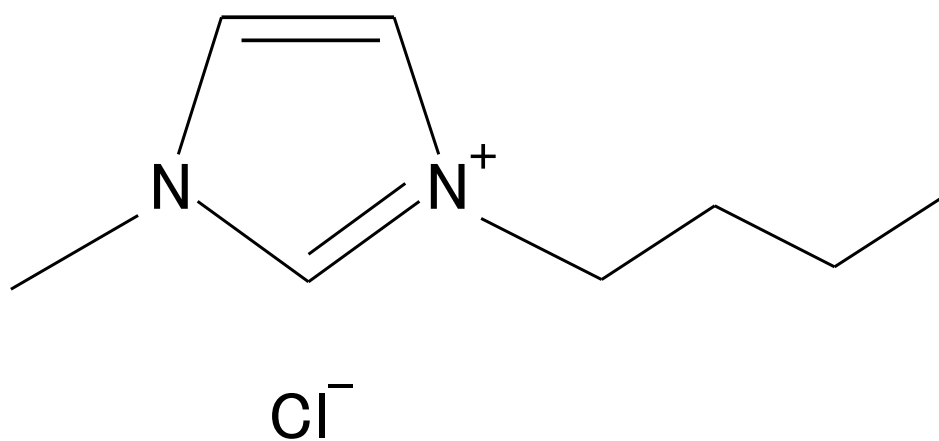
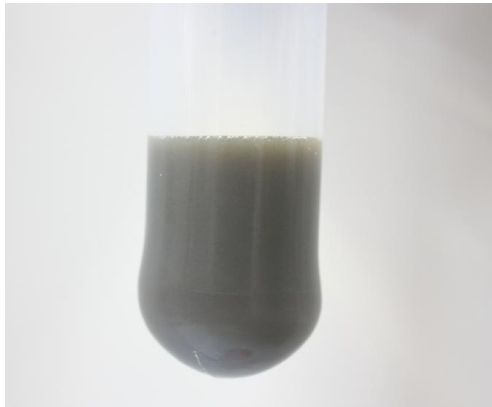


図2 1-butyl-3-methyl-imidazolium chloride の化学構造式



(a)



(b)

図3 遠心分離後のイオン液体で溶解した製紙スラッジ
(a) 遠心分離前 (b) 遠心分離後



図4 実験に用いた金属製網かご

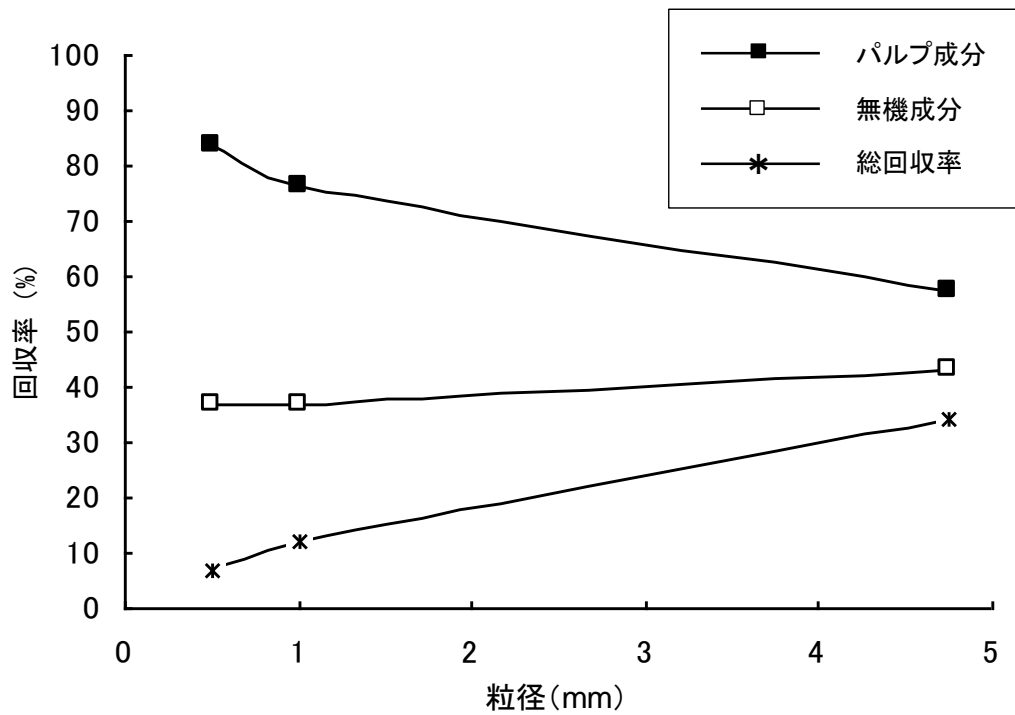
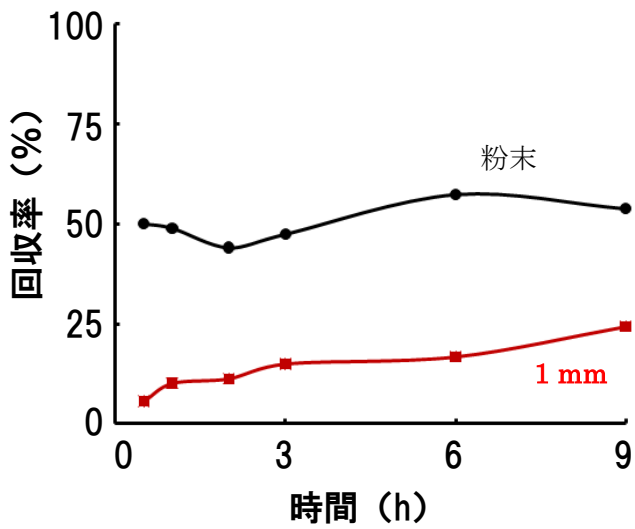
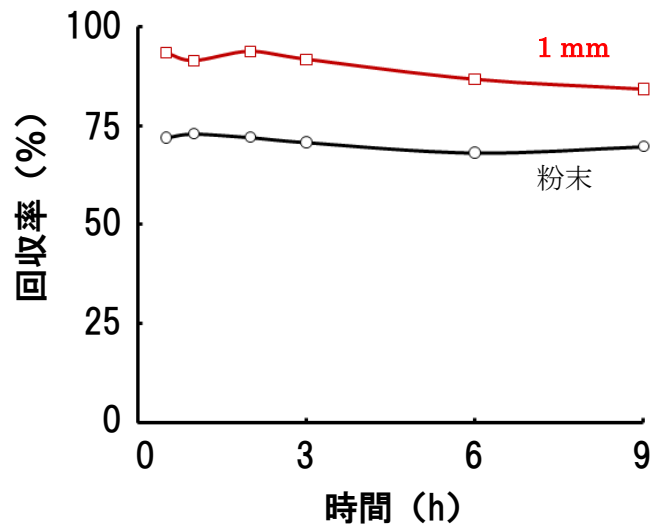


図5 粒径と回収率の関係

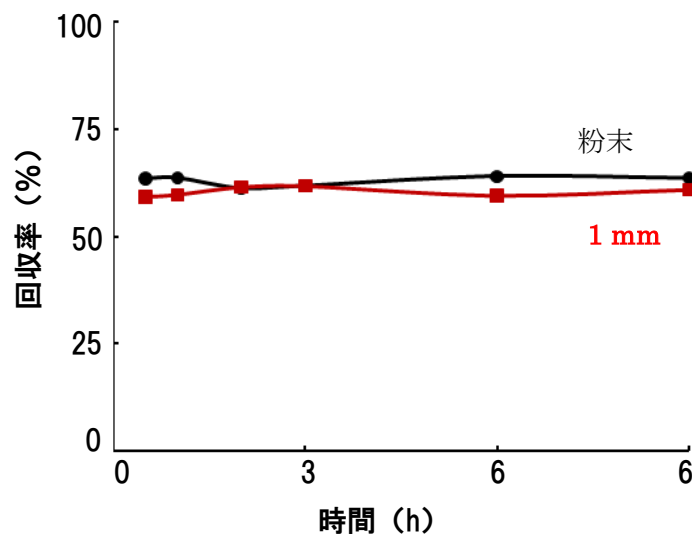
実験条件：処理時間 4 時間、BMIC 20g、製紙スラッジ量 1g



(a) 有機成分回収率



(b) 無機成分回収率



(c) 総回収率

図6 遠心分離後のイオン液体で溶解した製紙スラッジ

(a) 有機成分回収率 (b) 無機成分回収率 (c) 総回収率

実験条件: イオン液体量 20g、製紙スラッジ量 1g、攪拌 250rpm

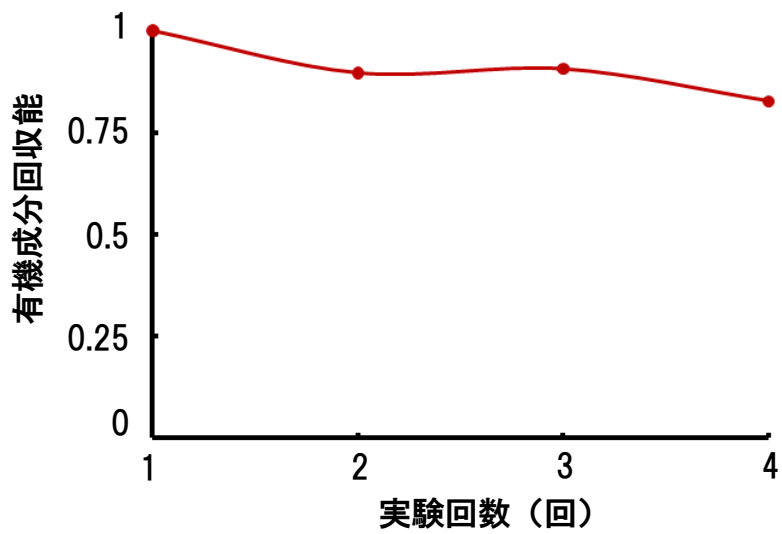


図7 遠心分離後のイオン液体で溶解した製紙スラッジ

(a) 有機成分回収率 (b) 無機成分回収率 (c) 総回収率

実験条件：反応時間 3h、製紙スラッジ(粉末)、攪拌 250rpm

有機成分回収能 = N回目の有機成分回収率 / 1回目の有機成分

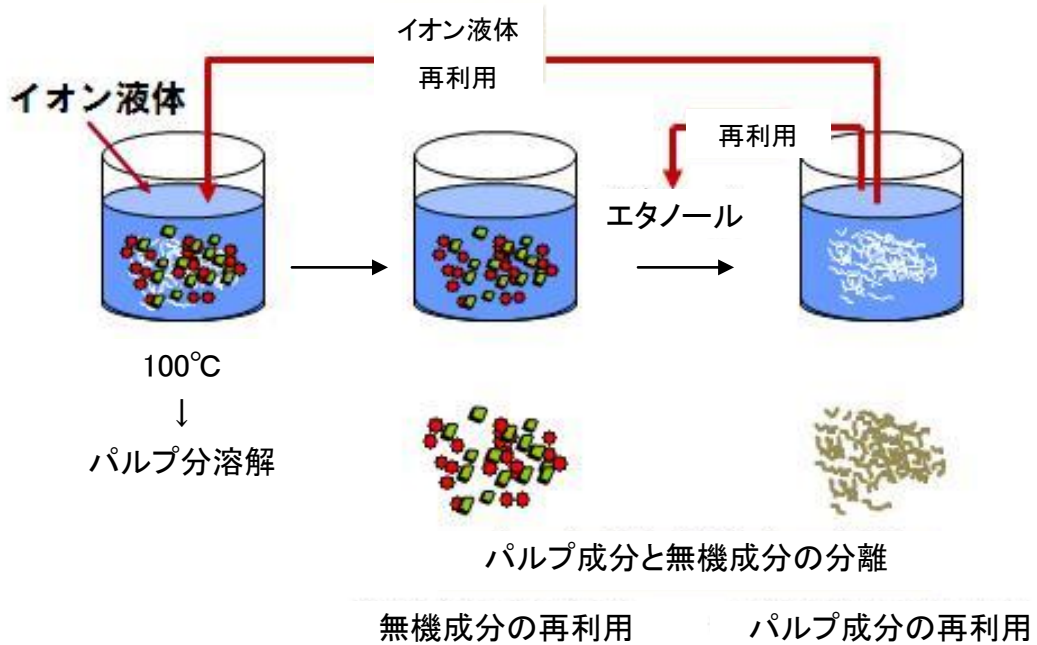


図8 実験概要

英語概要

- ・ 研究課題名 = 「Separation of pulp fiber and inorganic fillers from paper sludge using ionic liquid」

- ・ 研究代表者名及び所属 = Hideaki Ichiura (Kochi University)

- ・ 共同研究者名及び所属 = Satoru Fukugaichi, Noriyoshi Nishida and Michiyo Nakagawa (Ehime prefectural institute of industrial technology)

- ・ 要旨 (200 語以内) = Paper sludge (PS) has been discharged as industrial waste from paper mill. The PS contains pulp fiber and inorganic fillers. After PS was converted to PS ash by igniting at about 600°C, the PS ash was reused as fillers for papermaking. However, pulp fiber cannot reuse in the present technique. The separation technique of pulp fiber and inorganic fillers from PS has been required.

In this study, we tried to obtain both pulp fiber and inorganic fillers from PS by the dissolution of pulp fiber using an ionic liquid (IL) which can dissolve cellulose. A 1-butyl-3-methylimidazolium chloride as IL was added to fluorocarbon vessel, in which PS put in cylinder strainer. The reaction was carried out on a stirrer with water bath at 100°C for few hours. The cellulose solution separated from inorganic solid by a centrifugal machine. The cellulose fiber could be precipitated from IL by the addition of ethanol and the inorganic fillers could also be obtained. The yield of cellulose fiber precipitated using ethanol increased with decreasing the diameter of PS. The pulp fiber in PS could effectively be separated from the inorganic fillers using IL and the centrifugal machine.

- ・ キーワード (5 語以内) = Paper sludge, Ionic liquid, Recycle