

# N-1 イオン液体を用いた 製紙スラッジ中に含まれる パルプ成分および無機成分の分離・回収

○市浦 英明<sup>1\*</sup>・中谷 拓弘<sup>2</sup>・大谷 慶人<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 高知大学教育研究部自然科学系農学部部門 (〒783-8502 高知県南国市物部乙 200)

<sup>2</sup> 高知大学大学院総合人間自然科学研究科 (〒783-8502 高知県南国市物部乙 200)

\* E-mail: ichiura@kochi-u.ac.jp

## 1. 緒言

現在、地球環境の悪化が大きな問題となっており、大量生産・大量消費型の経済活動から持続可能な循環型社会への転換が求められている。紙の生産工程で最終的に排出される産業廃棄物である製紙スラッジ(図1)は、全国で年間約470万トン排出されているが、その大部分が焼却・埋め立て処分されている。このことから、埋め立て場所の確保が困難、処理費用の高騰など、さまざまな問題が生じており、近年の環境意識の高まりからも、現在製紙スラッジの有効な再利用法が模索されている。製紙スラッジ焼却灰については、填料としての再利用や環境浄化材の調製といった様々な製紙スラッジの再資源化への取り組みが行われている

【1】。しかしながら、製紙スラッジ焼却灰は800~1000℃で焼成させるため、パルプ成分は再利用できないだけでなく、焼成には高温を要することから、環境への負荷も高い。そこで、本研究では、上記の課題を克服するため、イオン液体を用いて、低コスト・低環境負荷で製紙スラッジ中のパルプ成分と無機成分の分離を試みた。

イオン液体とは、蒸気圧がほぼゼロ、難燃性、高い熱安定性・化学的安定性、再使用可能などの特徴を持ち、近年環境にやさしい溶媒として注目されている。本研究ではイオン液体として、セルロース溶解能を有することが報告された1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド(BMIC)を使用した【2】。そのセルロース溶解能を利用し、製紙スラッジ中のパルプ成分と無機

成分の分離を試み、製紙スラッジの新しい再利用技術を確認することを目的として、研究を行った。

本報告では、イオン液体を用いてセルロースを溶解した溶液中の無機成分を分離法として、金属製の金網(オープニング70μm)および遠心分離器を用いる方法を適用した。製紙スラッジ粒径及び処理時間が製紙スラッジ中のパルプ成分・無機成分回収率に及ぼす影響を検討した。また、本研究で使用したイオン液体とパルプ成分の析出の際に使用したエタノールは、減圧蒸留により分離し、それぞれ再利用することができる。そのイオン液体のパルプ成分溶解能についても併せて検討した。

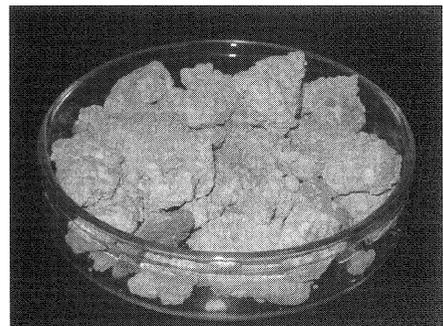


図1 製紙スラッジ

## 2. 実験

BMIC を 20g 添加したテフロン製容器に、製紙スラッジ 1g (絶乾重量) を添加し、100℃、250 rpm で 0.5 時間から 9 時間一定速度で攪拌を行った。金属製の金網を用いる手法では、製紙スラッジをこの金網に入れて実験を行い、イオン液体に溶解した有機成分と無機成分を分離した。遠心分離器を用いる手法では、イオン液体で処理した溶液を遠心分離機 (KUBOTA 5200) により、5000rpm で 15 分間遠心分離を行い、有機成分が溶解したイオン液体と無機成分に分離した。セルロースが溶解した BMIC を回収し、有機成分であるセルロースは、回収した BMIC にセルロースの貧溶媒であるエタノールを加えて析出させ、ろ過により回収した。この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、減圧蒸留により分離・回収した。回収したイオン液体は、上記と同様の手法で製紙スラッジ中の有機成分および無機成分を回収し、再生イオン液体の評価を行った。

回収した有機成分および無機成分は、マッフル炉 (FM37、ヤマト科学) を用いて 700℃ で 30 分間、焼成させた。その際に測定した重量を有機成分焼成後の重量を  $WO_1$ 、無機成分焼成後の重量を  $WI_0$  とそれぞれ定義した。有機成分回収率、無機成分回収率および総回収率は、下記の式より算出した。

$$\begin{aligned} \cdot \text{有機成分回収率 (\%)} &= \{(WO_0 - WO_1) / W_{\text{total}} \times 0.39\} \times 100 \\ \cdot \text{無機成分回収率 (\%)} &= \{WI_0 / W_{\text{total}} \times 0.61\} \times 100 \\ \cdot \text{総回収率 (\%)} &= [\{(WO_0 - WO_1) + WI_0\} / W_{\text{total}}] \times 100 \end{aligned}$$

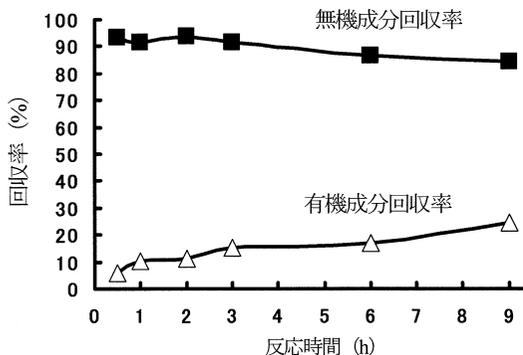


図2 反応時間と回収率 (スラッジ粒径 1mm)

$WO_0$  : 回収した有機成分重量

$WO_1$  :  $WO_0$  の焼成後の重量

$WI_0$  : 回収した無機成分の焼成後の重量

$W_{\text{total}}$  : 製紙スラッジ重量

式中の 0.39 および 0.61 は、あらかじめ求めておいた製紙スラッジ中の有機成分含有率および無機成分含有率である。

## 3. 結果と考察

回収した有機成分・無機成分を FT-IR、X線回折装置、を用いてキャラクタリゼーションを行った結果、有機成分は主にセルロース、無機成分はカルシウム、ケイ素等を含む無機成分であることが確認された。特にセルロースについては非晶セルロースである可能性が示唆された。

### (1) 有機成分と無機成分の分離条件

金属製の金網 (オープニング 70 $\mu$ m) を用いて無機成分とセルロースの溶解したイオン液体を分離する手法では、金網の網目から無機成分が流出し、無機成分の回収が困難であった。

遠心分離を用いた手法の結果を図 2~4 に示す。製紙スラッジ粒径が 1 mm および粉碎機で粉末状に処理した 2 種類の製紙スラッジを用いて実験を行った。

金属製の金網を用いる方法では粒径 1 mm、反応時間 6 h で無機成分の回収率は 8% 程度であった。一方、図 2 が示すように、遠心分離を用いた方法では同条件で約 90% の回収率となり、大幅に回収率が向上した。

図 3 の粉末状スラッジを用いた実験では、粒径 1 mm の実験と比較してパルプ成分回収率が向上した。更に短い反応時間でも高い回収率を示しており、あらかじ

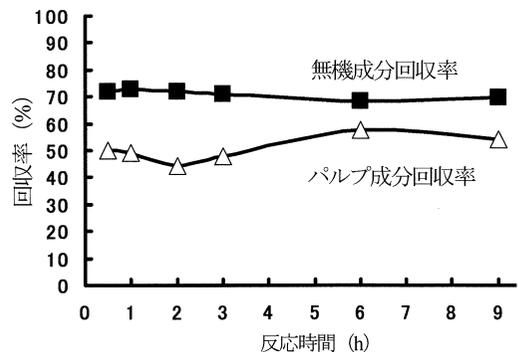


図3 反応時間と回収率 (粉末状)

め製紙スラッジを粉末状に処理することで、パルプ成分の溶解に要する時間を短縮できることが確認された。これは粒径が小さい場合、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。

図4の総回収率は粉末状スラッジの結果のみ示したが、粒径1mmの結果についてもほぼ同様の数値であった。金属製の金網を用いて分離する方法では、粒径1mmの結果では、6h後の総回収率は、42%であったことから、遠心分離を用いる手法より、総回収率も向上することが分かった。

金属製の金網を用いる手法における有機成分回収率は、最大80%程度の回収率であった。しかしながら、遠心分離器を用いた手法で、粉末状スラッジを用いた場合、反応時間9時間後の回収率は、50%程度と低い。これは、遠心分離器を用いることで、イオン液体に溶解した有機成分とイオン液体に溶解しない有機成分とに分離できたことが原因と考えられる。つまり有機成分の中には、イオン液体に溶解するパルプ成分（セルロース）以外の有機成分が含まれている。金網を用いて分離する方法では分離出来なかった有機成分も有機成分回収量としてカウントしたことで、金網を用いた手法の有機成分回収率が、見かけ上大きくなった要因と考えられる。

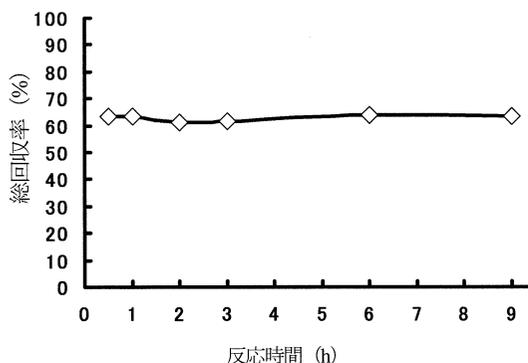


図4 反応時間と総回収率（粉末状）

## (2) イオン液体の再利用実験

使用したイオン液体を減圧蒸留で容易に回収し、再利用できることは本研究の特色である。使用後回収したイオン液体の含水率は21.05%であり、HPLCでの分析結果からは不純物、イオン液体の化学構造の変化が見られなかった。実際にイオン液体の再利用性を確かめるため、実験に利用したイオン液体を繰り返し使用し、一回目の有機成分回収率を1として有機成分回収率を評価した。結果を図5に示す。2回目の使用以降、

有機成分回収率がわずかに低下した。これは、イオン液体中の含水率が増えた場合、イオン液体によるセルロースの溶解性が低下するという報告【3】があることから、再利用イオン液体中の水分が影響を及ぼしたと考えられる。

繰り返し利用する回数が増加するに従って、有機成分回収率が減少するという傾向が見られないことや、有機成分回収率の大きな減少がないことから、イオン液体は十分な再利用性を持っていることが確認された。

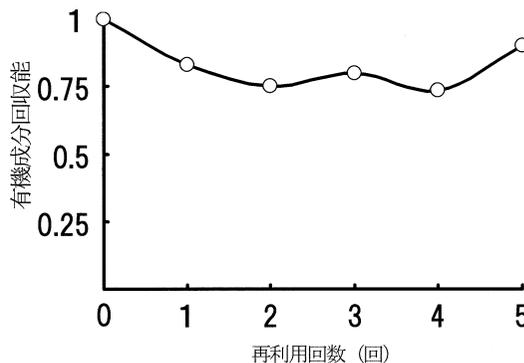


図5 再利用イオン液体の性能

## 【参考文献】

- 【1】 福垣内暁、浦元明、市浦英明、森川政昭、京極昌一、永島孝作、山本徹、松枝直人、逸見彰男：“酸化チタン含有ゼオライトの合成及びその消臭能”紙パ技協誌, 60, 115-124, (2006).
- 【2】 Richard P. Swatloski, Scott K. Spear, Jhon D. Holbrey, and Robin D. Rogers : "Dissolution of cellulose with Ionic Liquids", American Chemical Society, 124, 4974-4975 (2002).
- 【3】 Mathieu Mazza, Dan-Andrei Catana, Carlos Vaca-Garcia and Christine Cecutti : "Influence of water on the dissolution of cellulose in selected ionic liquids". Cellulose, 16, 207-215 (2009).