

超臨界処理による製紙廃棄物処理技術の開発

—ペーパースラッジの超臨界処理—

製紙スタッフ 村松重緒

静岡大学 佐古 猛 岡島いづみ

Development of processing technology for waste from paper manufacture industry
by supercritical treatment

-Supercritical treatment for paper sludge-

Shigeo Muramatsu, Takeshi Sako and Idzumi Okajima

1. はじめに

ペーパースラッジ（以下、PS と略記）は製紙産業から排出され、多くの製紙工場が操業する富士市では、120 万 t/年（水分約 65%）が発生している。PS は減容化を目的に主として焼却処分され、有機物はほぼ消滅するが無機物は PS 焼却灰として残留する。PS 焼却灰はセメント原料などに再利用されるが、未利用分は埋立処分され、処分場問題もあり、新たな用途開発が望まれている。

当センターでは PS 処理条件¹⁾やハンドリング²⁾の研究を行い、紙に再利用可能なペーパースラッジ焼却灰（以下、PSA と略記）に関する技術開発に取り組んできた。PSA の紙への利用は概ね実用化レベルに達し、100%再生顔料紙も上市されている。

超臨界処理技術は廃棄物処理、抽出・分離、合成などに利用されており、近年はバイオマス処理技術としても注目されている³⁾⁴⁾。

本研究では、超臨界処理技術を利用して PS 処理を行って得られた知見について報告する。

2. 実験方法

2.1 対象試料

PS は富士製紙協同組合で収集されたものを用いた。105℃で乾燥したものを試験に供した。

2.2 試料の超臨界処理

試料は超臨界反応装置にて超臨界処理を行った。

超臨界反応装置は図 1 の通りである。

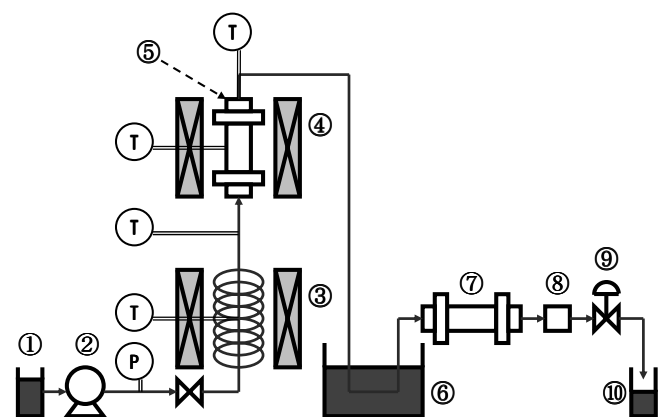


図 1 超臨界反応装置

- ①溶媒(30%-H₂O₂) ②ポンプ ③電気炉(予熱用)
④電気炉 ⑤反応管 ⑥水槽(冷却用)
⑦フィルター(タール除去用) ⑧焼結フィルター
⑨背圧弁 ⑩排水 P: 圧力計 T: 温度計

溶媒は和光純薬（株）製過酸化水素水（30%）を用い、3mL/min. で送液した。処理温度は 400℃または 500℃、圧力は 25MPa、処理時間は 1 時間とした。なお、送液中は過酸化水素水を入れた容器は氷水で、ポンプヘッドはチラーで冷却し続けた。

試料約 10g を詰めた反応管を反応装置に接続し、送液を開始して系内を過酸化水素水で満たした後、背圧弁により系内圧力を設定圧力に上昇させた。径路から漏れがないことを確認して、電気炉の通電を開始した。反応管出口温度が処理温度±5℃に達してから 1 時間処理した後、送液を止め、背圧弁を開放して 1 時間放冷した。放冷後に反応管を反応装置

【ノート】

から取り外し、試料を No. 5C のろ紙にて吸引ろ過して回収し、蒸留水で洗浄後、105°C で乾燥した。

2.3 焼成試料の調製

超臨界処理試料との物性を比較するため、焼成試料を調製した。試料約 10g を入れたるつぼを、ガス供給式電気炉に入れ、キャリアーガスに空気をを用いて 5L/min. で導入し、処理温度までの昇温は 30 分、処理温度で 1 時間処理した後、加熱を停止し 1 時間自然放冷後、るつぼをデシケーターに移し、試料を回収した。ガス供給式電気炉はデンケン製卓上型マッフル炉 KDF P90G を用いた。

2.4 試料の評価

試料の同定は、X 線回折 (XRD) 測定により行った。ISO 白色度は JIS P8148 に準じて測定し、色差も同時に測定した。XRD 測定は理学電機製 RINT-1100 にて、CuK α を用いて、40kV、30mA にて測定した。ISO 白色度および色差は Technidyne 社製 Color Touch PC を用い、C 光源を用いて測定した。

3. 結果および考察

3.1 超臨界反応装置運転状況

試料を処理する前に、超臨界反応装置の電気炉設定温度と経路内部温度の関係を把握してから実験を行った。

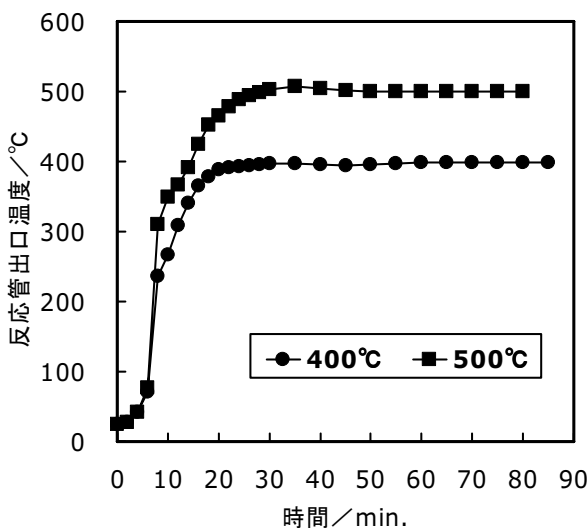


図2 反応管出口温度測定結果

試料処理時の反応管出口温度測定結果を図 2 に示

す。図 2 より、実験開始から設定温度に達するまで概ね 30 分前後を要した。反応管出口温度は設定温度前後で均衡し、実験中の温度制御は問題なく行えた。

3.2 XRD 測定結果

超臨界処理した試料の XRD 測定結果を図 3 に示す。同定結果からは PS 中に含有が予想される無機物(炭酸カルシウム、カオリン、タルク)のほか、ゲーレンナイトの存在が確認された。焼成処理の場合、ゲーレンナイトは炭酸カルシウムとカオリンを 800°C 以上で処理することで生成することが報告されている¹⁾。ゲーレンナイトは鉱物的に安定で硬いため、再生製紙原料中に存在することは好ましくないが、25MPa の高压水熱処理条件下では、400~500°C でも生成してしまうことが確認された。400°C と 500°C の XRD パターンを比較すると、炭酸カルシウムのピークが減少している。分解もしくは溶解したものと予想されるが、原因は不明である。ゲーレンナイト生成にも影響していることが予想される。今後の課題として、処理条件(温度・圧力・時間等)を変化させ、ゲーレンナイトが生成しない処理条件の確立が必要である。また、生成過程の把握のためには、マテリアルバランスの測定も必要と思われる。

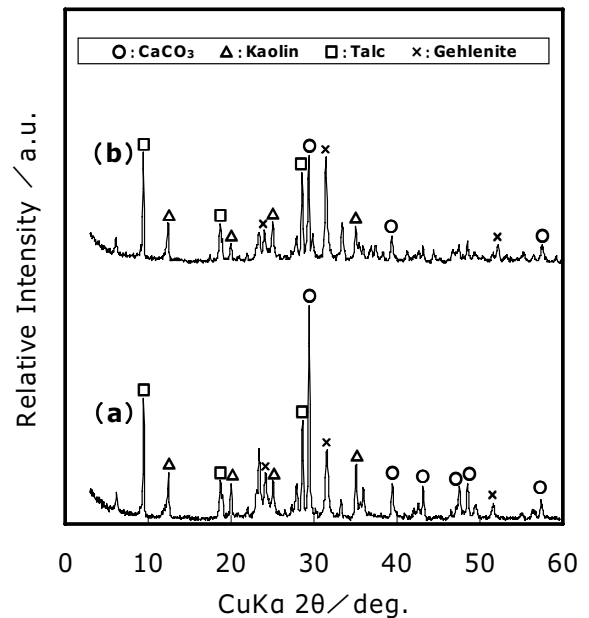


図3 超臨界処理した試料の XRD 測定結果

(a): 400°C (b): 500°C

3.3 白色度および色差測定結果

白色度および色差測定結果を表1に示す。表1より、超臨界処理試料の白色度は高く、有機物はほぼ分解されたと思われた。今回の実験では超臨界処理、焼成処理ともに処理時間はほぼ同一であるが、超臨界処理は焼成処理に比べ短時間で有機物の分解が進行しており、超臨界処理条件下での分解力の高さが確認された。超臨界処理試料の白色度は、再生製紙原料として問題はないが、色差 (b*) から黄色成分が高いことが確認された。このことは原料PSやゲーレンナイト生成の影響が予想される。原料PS由来の場合、黄色成分発現を抑えることは困難であるが、改善が好ましいため、原因の特定および対策の検討が必要である。

表1 白色度および色差測定結果

処理方法	処理条件	ISO白色度 /%	色差		
			L	a*	b*
超臨界処理	400℃ 25MPa	74.70	92.76	1.01	6.26
	500℃ 25MPa	78.20	94.00	0.88	5.58
焼成処理	400℃	10.35	41.24	1.35	4.89
	500℃	22.20	56.14	0.69	3.39

4. まとめ

超臨界処理技術を用いてPS処理を行い、以下のような知見が得られた。

- ・ XRD測定結果から、400℃または500℃、25MPaでは、ゲーレンナイトの生成が確認された。
- ・ 白色度測定結果から、再生製紙原料として利用可能な試料が得られることが確認された。
- ・ 今後の課題として、ゲーレンナイトが生成しない処理条件の確立およびゲーレンナイト生成過程の把握、色差測定で確認された黄色成分発現の原因特定および対策の確立が必要と思われた。

参考文献

- 1) 村松重緒他：製紙スラッジ焼却灰の紙へのリサイクル技術の開発, Journal of Inorganic Materias, Japan, 12, 106-114 (2005).
- 2) 深沢博之他：PS灰の製紙用填・顔料への利用, 紙パルプ技術タイムス, 49(4), 13-15 (2006).
- 3) 佐古猛他：超臨界流体のはなし, 1, 日刊工業新聞社, (2006).
- 4) 化学工学関東支部編：最近の化学工学 58 超臨界流体技術の実用化最前線, 1, 化学工業社 (2007).