

水熱処理によるPSリサイクルから発生する無機物を用いた紙の開発

製紙科 深沢博之 村松重緒* 堤 真一

Development of paper using inorganic materials obtained after decomposition of paper sludge by sub-critical water oxidation.

Hiroyuki Fukasawa, Shigeo Muramatsu, and Shinichi Tsutsumi

Properties of paper made with inorganic materials obtained after decomposition of paper sludge by sub-critical water oxidation (scPSA) were investigated. It was confirmed that the paper using scPSA as a filler showed lower sizing, however, it was found that higher sizing for paper using scPSA was achieved to take the two internal sizing agents at the same time. In the case of coated paper using scPSA as a pigment, it was shown good printability such as a high printed gloss and a faster ink setting rate.

1. はじめに

我々は、主に古紙を原料とした製紙工場から排出されるペーパースラッジ（PS）から、焼成により無機物を取り出し再び製紙原料として利用する技術を検討し、製品化に成功した¹⁻³⁾。しかし、PSを焼成する方法では、PS中の有機物については熱回収するしかなかった。

近年、循環利用できるエネルギー源として木質バイオマスの利用が注目されており、植物セルロースを糖化・発酵させてアルコールとして利用する検討が行われている。静岡大学を中心として平成20年度より、独立行政法人科学技術振興機構（JST）の研究成果最適展開支援事業で「ペーパースラッジを原料とする高速・高収率バイオエタノール生産技術の開発」という研究プロジェクトを開始した。これは、PS中に含まれるセルロースを原料としてエタノールを生産する技術確立を目指したもので、さらにエタノール生産後の残渣である無機物をも製紙原料として利用する計画である。我々はこの研究プロジェクトの一部である、無機物を製紙原料として利用する技術開発を担当し、PSの性状分析などを行ってきた⁴⁾。本報告では亜臨界水処理後のPS灰を製紙原料として利用するための検討結果について報告する。

2. 実験

2. 1 亜臨界水処理ペーパースラッジ灰

PSは(株)巴川製紙所および富士製紙協同組合から排出されたものを用いた。亜臨界水処理は静岡大学の実験プラントを用いた。(株)巴川製紙所のPSは10 MPa、400℃、酸素比2.5で処理して無機物残渣（以後scPSA400と表記する）を得た。富士製紙協同組合のPSは10 MPa、380℃、酸素比2.5で処理して無機物残渣（以後scPSA380と表記する）を得た。

2. 2 内添紙の試作

パルプは市販のLBKPを試験用ビーターでろ水度400mlCSF前後となるように叩解した。填料としてscPSA400を30wt%で水中に分散後、74 μmのふるいを通して粗大粒子を取り除いたものを用いた。サイズ剤として荒川化学工業(株)製サイズパインK903を、紙力増強剤として荒川化学工業(株)製ポリストロン1280を用いて、熊谷理機工業(株)製角形シートマシンにて25cm角手抄きシートを作製した。手抄きシートは、絶乾パルプが64g/m²となるように作製した。乾燥は回転ドライヤーで100℃、2分とした。

2. 3 塗工紙の試作

顔料としてscPSA380を50wt%で分散し、三井鉱山(株)製SCミルで0.8mmジルコニアビーズを用いて粒子径が2.2、1.3、0.7 μmまで湿式粉碎した。粉碎したscPSA380に対してSBラテックスを12部、耐水

*) 現 静岡県工業技術研究所

化剤を0.3部添加して固形分47wt%のコーティングカラーを調製し、ロッドバー#18で塗工量が $20 \pm 1 \text{ g/m}^2$ となるように手塗り塗工した。原紙は 96.4 g/m^2 の塗工原紙を用いた。塗工紙は、スーパーカレンダーで 10 m/min 、 49.1 kN/m 、 55°C で2回通紙した。

手塗り塗工紙は、熊谷理機工業(株)製万能印刷適性試験機または明製作所製RI印刷適性試験機にて、市販のオフセットインキを用いて試験印刷を行なった。

3. 結果と考察

3. 1 亜臨界水処理ペーパースラッジ灰の性状

表1にscPSA400及びscPSA380の白色度と、それぞれをさらに 700°C で3時間焼成した後の白色度を示した。

表1より、scPSA400では焼成を行っても白色度が高くないが、scPSA380では白色度が10ポイント程度高くなっている。白色度が高くなる原因としては、亜臨界水処理後のPS灰には、未燃カーボンのような低白色度成分が残留しており、それらが焼成によって完全燃焼することが考えられる。scPSA400では白色度は高くなっていないことから亜臨界水処理後の未燃カーボンなどの残留は少ないと思われるが、白色度としては60程度と低い値となっている。これは、原料であるPS中にカオリンなどの低白色度成分が多いことが原因と考えられる。

昨年度までの実験より、亜臨界水処理したPS灰の場合、焼成処理したPS灰を製紙原料として利用する際に問題となる酸化カルシウムの生成が抑制されることが確認されている。さらに、今回の結果より、 20°C の温度の差で低白色度成分の量が大きく変化していることが示唆され、PSを亜臨界水処理した後のPS灰を製紙用原料として使う場合には、条件を最適化して低白色度成分が残留しないことに留意する必要があることがわかった。

表1 亜臨界水処理後及び焼成後PS灰の白色度

	亜臨界水処理後白色度 / %	700°C 焼成後白色度 / %
scPSA400	62.8	58.7
scPSA380	60.9	70.8

表2 手抄き紙の処方と紙料pH
(添加量はパルプに対するwt%)

水準	scPSA400	硫酸アルミニウム	サイズ剤	紙力増強剤	scPSA400	pH
1	0	0.2	0.0	0.2	-	6.7
2	0	0.2	0.2	0.2	-	6.7
3	0	0.2	0.5	0.2	-	6.6
4	0	0.2	1.0	0.2	-	6.9
5	10	0.2	0.0	0.2	-	6.7
6	10	0.2	0.2	0.2	-	6.9
7	10	0.2	0.5	0.2	-	6.8
8	10	0.2	1.0	0.2	-	6.6
9	20	0.2	0.0	0.2	-	7.0
10	20	0.2	0.2	0.2	-	7.0
11	20	0.2	0.5	0.2	-	6.8
12	20	0.2	1.0	0.2	-	6.6
13	-	0.2	0.0	0.2	10	7.0
14	-	0.2	0.2	0.2	10	6.7
15	-	0.2	0.5	0.2	10	6.5
16	-	0.2	1.0	0.2	10	6.4
17	-	0.2	0.0	0.2	20	6.5
18	-	0.2	0.2	0.2	20	6.3
19	-	0.2	0.5	0.2	20	6.3
20	-	0.2	1.0	0.2	20	6.4

3. 2 内添紙

焼成PS灰を製紙原料として利用した場合、内添紙ではサイズ効果が発現しにくいという問題が明らかとなっている。そこで、PS灰の添加量とサイズ剤の添加量を変化させた手抄き紙を試作して、ステキヒトサイズ度を測定した。手抄き紙の処方と紙料pHを表2に示した。薬品の添加順は表2の左から右への順で、scPSA400を一番最初に入れる添加順と一番最後に入れる添加順について試作した。サイズ剤の添加量は $0.0 \sim 1.0\%$ とした。手抄き紙の灰分を測定したところ、scPSA400を先に添加した場合も後に添加した場合も大きな差は見られず、添加量が 10% のとき $7.9 \sim 8.4 \text{ wt}\%$ 、添加量が 20% のとき $14.2 \sim 14.8 \text{ wt}\%$ であった。

scPSA400添加量が 10% のときのサイズ剤添加量とステキヒトサイズ度の関係を図1に、scPSA400添加量が 20% のときのサイズ剤添加量とステキヒトサイズ度の関係を図2に示した。図1、2より、scPSA400を添加するとステキヒトサイズ度が低下することがわかる。また、scPSA400を添加する順序は、先に添加するよりも後に添加した方がステキヒトサイズ度は高くなることがわかった。PPC用紙など一般的に用いられる紙のステキヒトサイズ度である20秒前後を達成するためには、scPSA400を 10% 添加した系ではサイズ剤が $0.3 \sim 0.4\%$ 程度、scPSA400を 20% 添加した系ではサイズ剤が $0.7 \sim 0.8\%$ 程度必要となる。サイズ剤のコストや実機操業における作業性などを考えると、scPSA400の添

【報告】

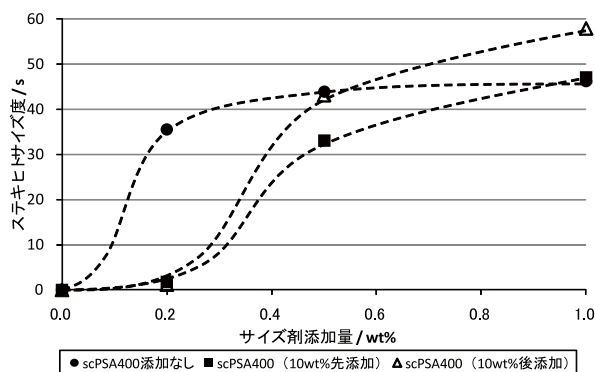


図1 サイズ剤添加量とステキヒトサイズ度の関係
(scPSA400添加量は10%)

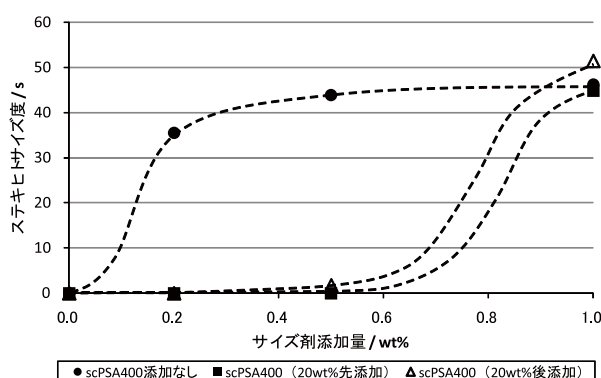


図2 サイズ剤添加量とステキヒトサイズ度の関係
(scPSA400添加量は20%)

加量は10%程度までが妥当と思われる。

さらに、scPSA400の添加量を10%としたとき、AKDサイズ剤であるサイズバインK903に高分子系サイズ剤（荒川化学工業(株)製N-PPS）を併用して、AKDサイズ剤の添加量を減量する試みを行なった。結果を図3に示す。図3は、AKDサイズ剤の添加量を0.2%、高分子系サイズ剤の添加量を0.5%と固定したときのステキヒトサイズ度の変化を示した。填料なしのパルプにAKDサイズ剤を0.2%添加するとステキヒトサイズ度は36秒であるのに対し、同様に高分子系サイズ剤を0.5%添加した場合にはステキヒトサイズ度は10秒であった。AKDサイズ剤は0.2%添加してもscPSA400が10%添加されるとステキヒトサイズ度は3秒まで低下するが、同時に高分子系サイズ剤を0.5%併用するとステキヒトサイズ度は39秒まで増加した。以上の結果より、高分子系サイズ剤は単独で使

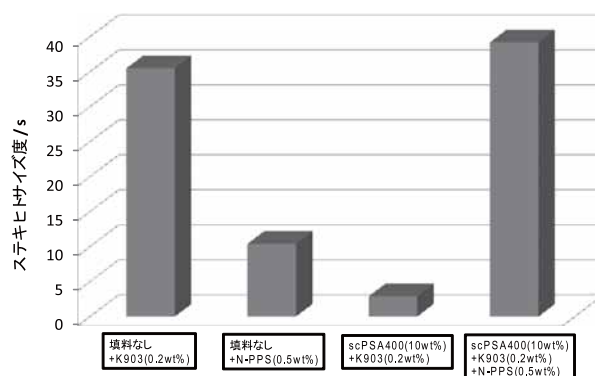


図3 高分子系サイズ剤を併用したときの
ステキヒトサイズ度

よりもサイズ発現効果が劣っていたが、scPSA400を添加した場合、AKDサイズ剤と高分子系サイズ剤を併用することで高いサイズ効果が発現することがわかった。今回の実験結果では2種類のサイズ剤併用でステキヒトサイズ度は39秒となっており、例えばステキヒトサイズ度20秒程度の紙を製造する場合には適宜、サイズ剤使用量を減量することで対応可能と考えられる。

scPSA400を添加した系でステキヒトサイズ度が発現しにくい原因を考察するために、ガスクロマトグラフィーによるAKDサイズ剤の定量を行なった。その結果、scPSA400を添加した系では、手すき紙中に定着しているAKDサイズ剤の量が少ないことがわかった。scPSA400を内添するとAKDサイズ剤の定着量が少ない原因として、紙料中でAKDサイズ剤がscPSA400に優先的に吸着した後、紙中に留まらなかったscPSA400が白水側に移行すると同時にAKDサイズ剤も白水側に移行することが考えられた。もし、scPSA400が優先的にAKDサイズ剤を吸着しているのであれば、紙中に歩留っているscPSA400にもパルプに比べて優先的にAKDサイズ剤が吸着しているはずである。そこで、手すき紙中のサイズ剤の分布観察をSEM/EDSを用いて行なったが、scPSA400に優先的に吸着している様子は観察できなかった。現在のところ、AKDサイズ剤の定着阻害の原因についてはわからない。

同様に、高分子系サイズ剤を併用した場合についても手すき紙中のAKDサイズ剤の定量を行ったところ、高分子系サイズ剤の有無でAKDサイズ剤の

定着量は変化していなかった。従って、高分子系サイ
イズ剤がAKDサイズ剤の定着量を変化させている
のではなく、何らかのサイズ性発現効果を向上させ
る働きがあることがわかった。

3. 3 塗工紙

表3に手塗り塗工紙の白色度を示した。scPSA
380の粒子径が小さくなるほど白色度は低下してい
る。これは3.1にあるような低白色度成分がscPSA
380粒子の内部に多く存在し、それが粉碎を行うこ
とで露出した影響と考えられる。PS灰を塗工用顔
料として利用するには粉碎は必要不可欠であり、実
用化にあたっては亜臨界水処理条件を詳細に検討す
る必要があることがわかった。また、塗工用カラー
を調製する際に、水への分散、粉碎の実験を行なっ
たが、焼成PS灰に見られるようなスラリー粘度の
上昇は見られなかった。今回用いたPS灰とは異な
る試料で亜臨界水処理後PS灰に含まれる酸化カル
シウムを分析したところ、ほとんど存在していない
ことが明らかとなっており、今回の粘度上昇が抑制
された原因も、焼成PS灰とは異なり亜臨界水処理P
S灰では酸化カルシウムの存在量が非常に小さいこ
とが考えられる。

図4に万能印刷適性試験機にて試験印刷を行い、
紙上インキ量が1.5g/m²のときの印刷光沢度を測定
した結果を示した。図4には以前、我々が行なった

表3 scPSA380の粒子径と塗工紙の白色度

scPSA380の粒子径 / μm	塗工紙の白色度 / %
2.2	50.9
1.3	49.9
0.7	48.5

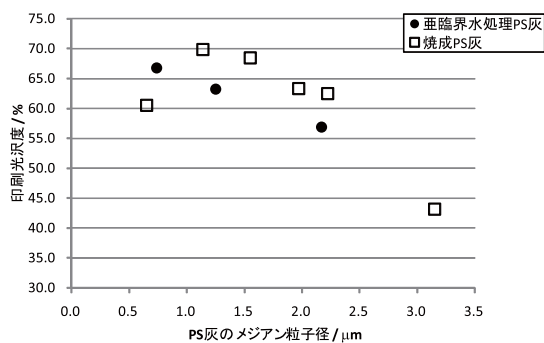


図4 PS灰の粒子径と印刷光沢度の関係

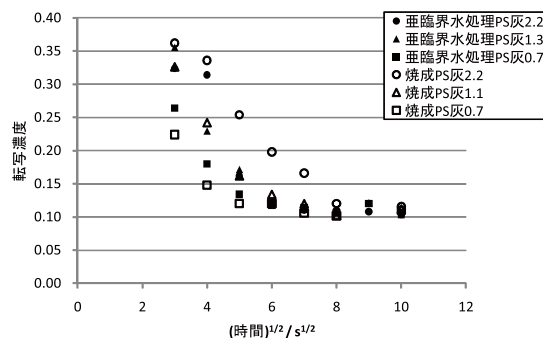


図5 各塗工紙のインキセッ性

焼成PS灰を用いた塗工紙での実験結果も示した。
亜臨界水処理PS灰において、焼成PS灰で見られた
のと同様に、粒子径が小さくなると印刷光沢度が増
加する傾向が見られた。また、焼成PS灰では粒子
径が1 μm より小さくなると印刷光沢度が低下する
現象があったが、scPSA380では印刷光沢度の低下
は見られなかった。

図5にRI印刷適性試験機にて試験印刷を行い、
インキセッ性を評価した結果を示した。図5には
以前、我々が行なった焼成PS灰を用いた塗工紙で
の実験結果も示した。図5の縦軸は転写濃度を示し
ており、値が小さいほどインキセッが進んでいる
ことを示している。亜臨界水処理PS灰では、焼成P
S灰と同等以上のインキセッ速度を持っているこ
とがわかった。

4. まとめ

ペーパースラッジを亜臨界水処理して得られたP
S灰を用いて、内添紙および塗工紙を試作して性能
を評価した。

10MPa、380℃、酸素比2.5の条件で亜臨界水処
理したPSでは、未燃カーボンと思われる低白色度
成分が粒子の内部に多く存在することがわかった。
10MPa、380℃、酸素比2.5の条件では低白色度成
分の存在は認められず、実用化にあたっては、亜臨
界水処理時の温度設定や、反応容器内の温度均一性
などに留意する必要があることがわかった。

内添紙では、焼成PS灰の場合と同様に、ステキ
ヒトサイズ度の発現が阻害されることがわかった。
ステキヒトサイズ度が発現しにくい理由としては、

【報告】

PS灰を内添するとAKDサイズ剤の定着量が減少することが明らかとなったが、そのメカニズムについては不明である。AKDサイズ剤は一般的な紙の場合、添加量は0.1～0.2%程度であり、添加量が多くなると実機操業では配管汚れや泡立ちなどのトラブルが懸念される。今回の実験では、AKDサイズ剤を一般的な紙と同量程度の添加量にしても、高分子系サイズ剤を併用することで、十分なサイズ性を得られることが明らかとなった。

塗工紙では、亜臨界水処理PS灰を用いた場合、白色度が低かった。これは、今回用いた亜臨界水処理PS灰そのものの白色度が低い上に、粒子内部に低白色度成分が残存しており、粉碎によってそれが露出したことが原因と考えられる。印刷適性については、印刷光沢、インキセット性ともに焼成PS灰の場合と同様の結果となった。亜臨界水処理PS灰には、焼成PS灰を再利用する際に問題となる酸化カルシウムによるスラリー粘度の上昇が見られないことが優位点としてあげられる。焼成PS灰を用いた塗工紙が製品化された実績から、亜臨界水処理PS灰では白色度の向上が達成できれば実用化の可能性は高いと考えられる。

亜臨界水処理PS灰は、内添紙ではサイズ性発現が阻害されるということが確認されたが、これは焼成PS灰においても確認されている性質である。また、酸化カルシウムが非常に少ないことで、填料としては紙料pH上昇が抑制されたり、顔料としてはスラリー粘度の上昇が抑制されるなどの優位性が見られた。製紙原料として見た場合、我々が過去に検討した焼成PS灰に比べて問題となるのは白色度だ

けであった。白色度は亜臨界水処理時の反応容器内の温度の均一性や、試料の攪拌の程度などに大きく影響されることが予想され、今後、実用化に向けたスケールアップ時には白色度に留意することが重要であることがわかった。

謝辞

本研究を行うにあたり、ペーパースラッジを提供していただいた富士製紙協同組合に感謝いたします。また、薬品の提供や分析に対する助言などを頂いた荒川化学工業㈱に感謝いたします。

本研究は独立行政法人科学技術振興機構（JST）の平成20年度育成研究「ペーパースラッジを原料とする高速・高収率バイオエタノール生産技術の開発」の一部として実施し、ご支援・ご指導を頂いた。ここに記して、関係各位に謝意を表します。

参考文献

- 1) 深沢博之他：PSAの製紙用填・顔料としての利用に関する研究，静岡県富士工業技術センター報告、15、1（2005）。
- 2) 齊藤将人他：PSAの製紙用填・顔料としての利用に関する研究，静岡県富士工業技術センター報告、15、7（2005）。
- 3) 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（2006）。
- 4) 村松重緒他：ペーパースラッジサンプリング調査について、静岡県工業技術研究所報告、3、96（2010）。