

紙の熱分解残渣物の廃液浄化への適用*

大滝英征*¹, 琴坂信哉*², 長坂保美*³Application on the Waste Fluid Purification of Pyrolysis Residue
of the PaperHideyuki OHTAKI*⁴, Sinya KOTOSAKA and Yasumi NAGASAKA*¹ Department of Mechanical Engineering, Saitama University,
255 Shimo Okubo, Sakura-ku, Saitama-shi, Saitama, 338-8570 Japan

When the paper is incinerated under the multi oxygen environment: state of the oxidation, cellulose fiber with paper does the combustion as carbon dioxide also under the low degree temperature. On the other hand, when the paper is resolved under the small oxygen environment: state of reduction, cellulose is carbonized. The pyrolysis residue, as for tar, the china clay and Talc, etc. are changed the crystal grain and came to be also different compose chemically with the raw material. Then, authors have been studying the optimum carbonization method of cellulose and the use of the products. In this report, we deal with the result of using the pyrolysis residue to purify the waste fluid.

Key Words: Paper, Pyrolysis Residue, Reduction Kaolin, Aluminum, Purification, Waste Fluid

1. はじめに

古紙はスラジ状となって再利用できなくなるまで、製紙用原料として利用される。再利用の過程でも、焼却される分もある。それらの焼却灰は土建材の原料として利用もされているが、埋立処分される分量は膨大である。今後は、地球資源の有効利用の側面からも、古紙のさらなる適用分野の開発が重要と考えられる。そこで、紙を密閉したるつばに入れ、焼却炉の温度を利用して還元状態で熱分解し、その残渣物を利用することも考えられる。

いま、紙の成分に注目してみると、主成分はセルロース繊維、填料および顔料である。填料は、紙の不透明度、白色度、平滑度等の特性改善に使用されるもので、主成分はカオリン、タルク等である。カオリンは、結晶性鉱物の変質によって生じたもので、結晶の発達したものは規則的な六角板状である。その化学組成は含水けい酸アルミニウムで、一般に $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot$

$2H_2O$ [あるいは $Al_2Si_2O_5(OH)_4$] と表現される。タルクはけい酸マグネシウムの水和物であって、一般に $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ [あるいは $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$] と表現されている。いずれも水酸基を有しており、他物質との補強性の高い物質である。顔料は、印刷における品質向上のための塗工用材料である。主成分は、やはりカオリンであるが、軽質炭酸カルシウム $CaCO_3$ がカオリンの欠点を補い、光学的性質、印刷適正を向上する目的で併用されている。填料、顔料の両者を合計すると、紙には重量%で10~20%程度が含まれている。各物質の熱分解の過程に生じる化学変化については、多くの研究者によって研究もされている^{(1)~(4)}。

さて、紙を焼却処分(多酸素環境下での燃焼:酸化状態)すると、セルロース繊維は低温度下でも一酸化炭素、二酸化炭素として逸散してしまう。これに対して、低酸素環境下(還元状態)で熱分解すると、セルロースはタール化し、900°C程度まで残渣させることも可能である⁽⁵⁾。また、カオリンやタルク等も無水の状態まで熱処理されるので、原材料と化学的な組成が変化し、結晶度が低くなる。粒子形状も、典型的な六角板状とは異なった不定形状となる。しかし、これらの残渣物の利用についての研究はなされていないようである。

* 原稿受付 2006年1月6日。

¹ 正員、埼玉大学工学部(☎338-8570 さいたま市桜区下大久保255)。² 埼玉大学工学部。³ 正員、日本工業大学工学部(☎345-8501 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台4-1)。

E-mail: ohtaki@post.saitama-u.ac.jp

本報では、タール、カオリンやタルク等を含んだ紙の熱分解残渣物を、廃液の浄化に利用する場合の可能性について検討した。

2. 紙の熱分解残渣物の成分

2・1 燃焼させた場合の残渣物 残渣物の主成分の状態を把握するため、X線回折を行った。図1は使用済みのコピー用紙についての結果例を示したものである。一般に、鉱物のピークは鋭く現れるが、バックグラウンドが高く、ピークらしいものは見受けられない。これは、残渣物中に水素や窒素などが残っており、有機化合物が多く含まれているため(いわゆる生焼け状態)、バックグラウンドが高く、その中に鉱物による

分が埋没しているためである。有機化合物は結晶が柔らかく結晶性が悪いので、他の回折線と重なったものと考えられる。有機化合物が多く残渣しているこのような物質は、他物質との補強性が小さく、廃液の浄化には適切ではないと考えられる。

2・2 熱分解させた場合の残渣物 熱分解は、還元に近い状態で行う必要がある。一般に、還元炉は高価で重装置でもある。本研究の趣旨では、素材は簡単に得られる必要がある。そこで、簡便のため、側壁や上ぶたを通じての外気の流入が極力避けられるようなつぼ(つぼに釉薬を付けて1260°Cで焼成:紙の熱分解温度は800~900°Cであるので、釉薬は溶けず熱分解に影響を与えない)を製作し⁽⁵⁾、赤外線炉を使用し

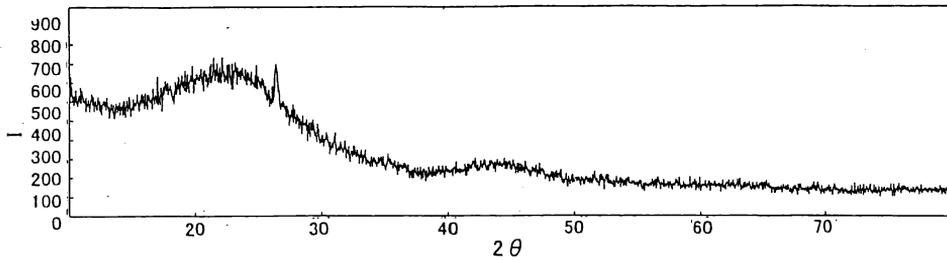


Fig. 1 X gland diffraction result (pyrolysis in state of oxidation)

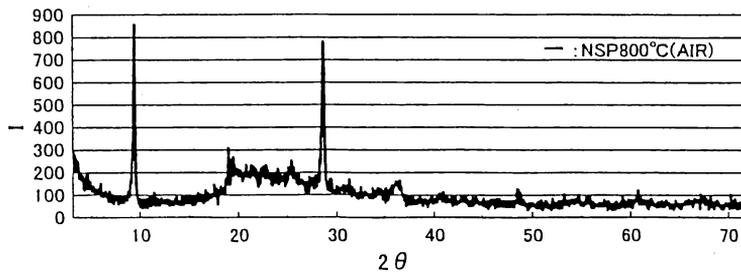


Fig. 2 X gland diffraction result (pyrolysis in state of reduction)

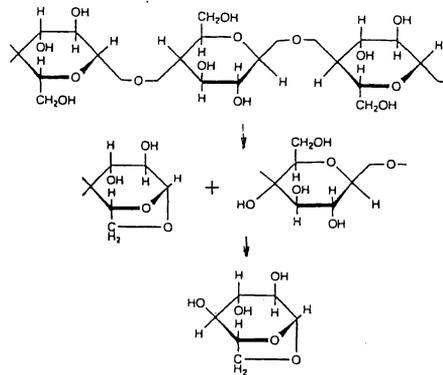
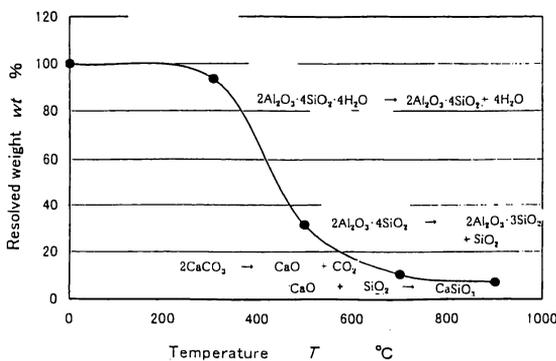
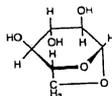


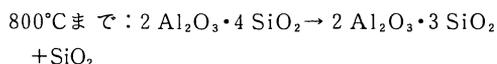
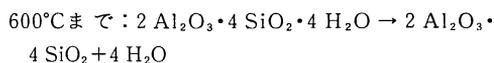
Fig. 3 Pyrolysis curve and pyrolysis process of cellulose

て低酸素状態で行った。残渣物の重量測定は所定の炉温に上昇させた後に自然冷却させ、るつぼを取り出し測定した。図2, 3は、使用済みのコピー用紙について熱分解後(800°C)の残渣物のX線回折結果、および熱重量曲線を示したものである。図2では図1とは異なっており、明確なピークが見られる。有機物由来によるバックグラウンドが減少し、炭化度が高まったことがわかる。熱分解では、セルロースの構造単位であるレポグルコサン

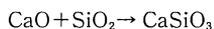


等が得られる。図3中の急激な質量減少は、主としてこの構造単位の生成によって、それ以後の緩やかな質量減少は主に炭化作用による。したがって、炭はレポグルコサン等の構造単位を生成できなくなった、熱的に安定な加熱変性誘導体であるともいえる。レポグルコサンは、大部分が揮発して熱分解系から脱出するが、>O、-OH等の官能基も存在し、他物質との補強性が強いともいわれている。炭と凝縮すると、分解したり重合し、タールとして残渣する。したがって、タールには一部官能基も含んでいるものと考えられる。2・1節で述べたセルロースの発炎燃焼は、レポグルコサンが熱分解して燃料を供給することによって成り立っていると考えられる。本研究では、このタール分を含めた残渣物を利用することを考えた。ただし、タール分にはインキやトナーによるものも含まれていると考えられる。文献(5)では、タール分を崩さないで抽出し、導電性材料としての利用を図った。本報では、浄化作用にはアルミニウムイオンが関与するものと考えられるので、アルミニウム分の抽出に焦点を絞ることとした。

図2において、 $2\theta=10, 30$ deg付近に現れるピークは、それぞれ紙質向上のために添加されたカオリン、炭酸カルシウムによるものである。カオリンの熱分解は



と表現される。炭酸カルシウムの熱分解は



と表現される。 $2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ SiO}_2$ や CaSiO_3 は、水と接

Table 1 Componential analysis of the residue

ELEMENT	WEIGHT PERCENT	ATOMIC PERCENT	PERCISION 3 SIGMA	K-RATIO
Na KA	0.73	0.98	0.29	0.0043
Mg KA	9.35	11.76	0.49	0.0688
Al KA	25.51	28.92	0.69	0.1850
Si KA	28.75	31.31	0.72	0.1892
S KA	0.26	0.25	0.14	0.0018
Cl KA	0.19	0.16	0.12	0.0014
K KA	0.89	0.70	0.21	0.0078
Ca KA	33.11	25.26	0.78	0.2985
Fe KA	1.20	0.66	0.36	0.0104
TOTAL	99.99			

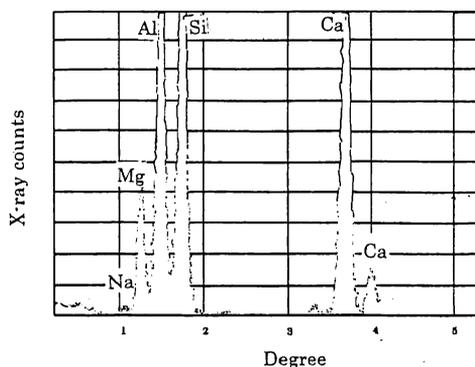


Fig. 4 X-ray spectrum of the residue by EDX

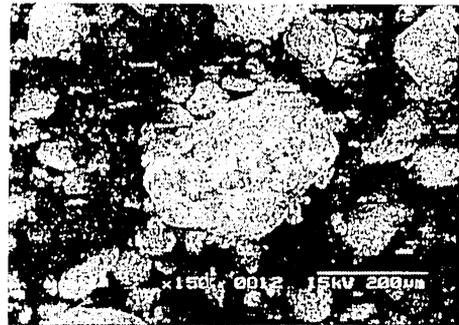
触すると粒子表面にシラノール基(-SiOH)を持つようになる。シラノール基は他材料との補強性の強いことは知られている。

2・3 エネルギー分散形蛍光X線元素分析装置(EDX)による残渣物の成分分析 熱分解後(800°C)の残渣物について主要成分の含有成分を、EDXにより蛍光X線スペクトルを測定して解析した(本装置では原子番号18以下の元素は検出できない。したがって、炭素は確認できない)。図4および表1はその結果を示したもので、これより、残渣物の中の主含有元素はアルミニウムAl、けい素Si、カルシウムCaであった。また、マグネシウムMgの存在も確認できた。ロットの異なるコピー用紙でもほぼ同じ値を示した。この結果よりどのコピー用紙でもその熱分解残渣物中にはアルミニウムAlが30%近く含有されていることがわかった。

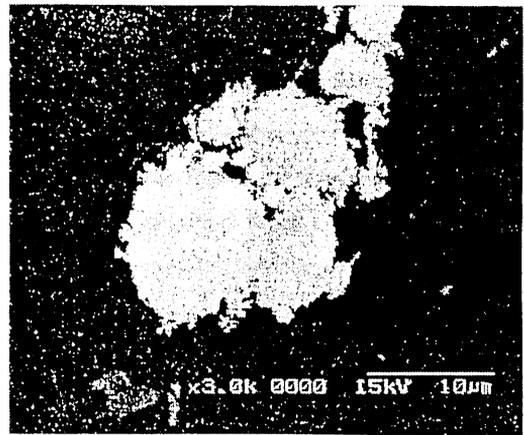
3. 残渣物の表面性状

3・1 走査電子顕微鏡による観察 2・2節で述べた金属成分の由来とその表面性状について検討する。図5はコピー用紙の熱分解(800°C)後の試料の状態を示したものである。図中の長くて繊維状の物質は、セルロースや熱分解しタール化したものが比較的崩れないで残っていたものである。その表面には微細な粒状物質が付着している。この物質は、周辺で長方形の板状物質の上に付着している、突起を有する粒状物質と同物質である。熱分解温度の違いでタール化したものが崩れると、粒状物質の上に覆いかぶさるようになり、粒状物質の特性を抽出できなくなる恐れがある。

図6はその拡大図である。この物質(平均粒径:10 μm)を検討するために、まず、カオリン単体(ニュージランドカオリン)について熱分解を行い、その熱分解前、後の形状を図7に示した。また、図8、表2はEDXにより組成成分を分析した結果である。カオリンの主含有成分はAl, Siであり、68.16%, 27.47%を占める。これより、図4中アルミニウムはカオリンによることがうかがえる。次に、図7(a), (b)を比較してみると、熱分解前では表面には微片が付着して



(a)



(b)

Fig. 7 Shapes of the china clay before pyrolysis and after pyrolysis



Fig. 5 External appearance of the residue after pyrolysis



Fig. 6 Expanding figure of the tubercular material in Fig. 5

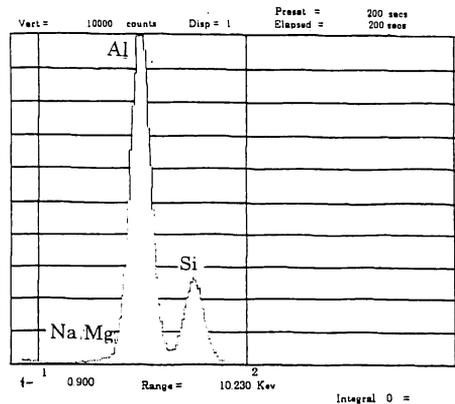


Fig. 8 X-ray spectrum after pyrolysis (800 degrees) of china clay by EDX

いるものの、比較的滑らかである。熱分解後(平均粒径: 10 μm)では、突起状のもので覆われるように変化している。図6と図7(b)を比較してみると類似しており、板状物質の上に付着している突起状物質は、熱分解後のカオリンであることが確認できる。元来、アルミニウムの水酸化物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 等はファンデルワース力によって溶液中の不純物を付帯しながら沈殿するので、廃液等の浄化作用を持つ。ちなみに、アルミニウム(アルミナ粉)の熱分解後(800°C)の形状は図9のようであり、突起はほとんど見られない。カオリンの熱分解物はアルミニウムイオンを有しているうえ、突起によって他物質との補強性が強まり、廃液の浄化作用に役立てることが期待される。

次に板状物質を検討してみる。表1を考慮すると、残る主物質は炭酸カルシウムである。図10は炭酸カルシウムが入りできなかったため、炭酸カルシウム分が極めて多いといわれているコート紙を選び、その熱分解後の性状を示したものである。また、図11、表3はEDXによる組成分析結果を示したものである。Caが90.29%含まれているので、Caの熱分解後の性状が推察できる。板状を示し表面は比較的滑らかな物質が該当する。これは、図5中の板状物質と同様なもので

ある。したがって、図5中の板状物質は炭酸カルシウムの熱分解残渣物と考えられる。ここで、付言しておく、酸化状態下での熱分解生成物表面は、タール化した物質が崩れて個別の物質に覆いかぶさった様相を呈している。したがって、このような生成物による浄化作用は低いものと考え、今回の実験対象から外すこ

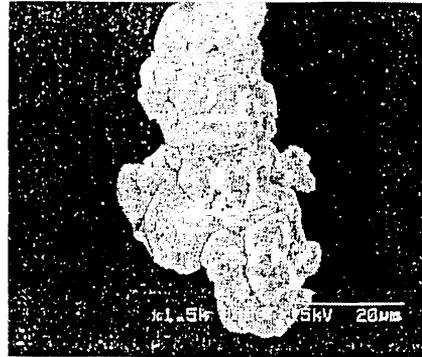


Fig. 9 Shape of alumina after pyrolysis (800 degrees)



Fig. 10 Appearance of the residue of the coated paper after pyrolysis (800 degrees)

Table 2 Componential analysis of china clay after pyrolysis

ELEMENT	WEIGHT	ATOMIC	PERCISION	K-RATIO
& LINE	PERCENT	PERCENT	3 SIGMA	
Na KA	0.63	0.76	0.18	0.0049
Mg KA	1.08	1.23	0.15	0.0100
Al KA	68.16	69.76	0.86	0.6299
Si KA	27.47	27.01	0.70	0.1434
S KA	0.20	0.17	0.08	0.0012
Cu KA	2.45	1.06	0.48	0.0210
TOTAL	100.01			

Table 3 Componential analysis after pyrolysis of the coated paper

ELEMENT	WEIGHT	ATOMIC	PERCISION	K-RATIO
& LINE	PERCENT	PERCENT	3 SIGMA	
Na KA	2.63	4.34	0.42	0.0108
Mg KA	2.56	3.99	0.31	0.0140
Al KA	2.25	3.17	0.25	0.0143
Si KA	2.26	3.06	0.21	0.0171
Ca KA	90.29	85.44	1.04	0.8918
TOTAL	100.01			

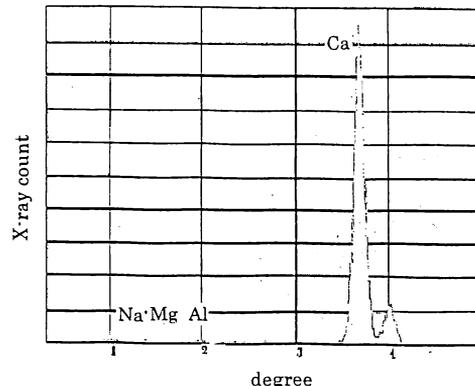


Fig. 11 X-ray spectrum of the coated paper after pyrolysis by EDX

ととした。

4. 紙の熱分解残渣物の 廃液浄化剤への適用

4・1 熱分解残渣物の水溶液 熱分解残渣物の主成分は、レボグルコサンを含んだ炭化物(タール)である。したがって、タールには $>=O$ 、 $-OH$ 等の官能基も存在し、他物質との補強性もあると考えられる。他の成分は $2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ や $CaSiO_3$ であるが、水と接触させると、粒子表面にはシラノール基($-SiOH$)を持つようになり、やはり他材料との補強性を強めると考えられる。

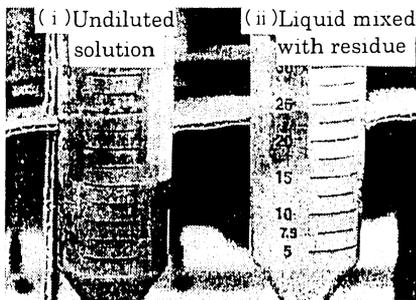
4・2 廃液処理への適用 紙の熱分解残渣物は、4・1節で述べたような特徴を持つことから、金属類等を含む廃液の浄化に役立てうるものと考えられる。そこで、陶芸用釉薬の廃液浄化実験を行った。釉薬には金属類が多く含まれているが、廃液貯蔵槽での沈殿処理が不十分の場合が多く、釉薬を含んだ水はそのまま下水に放流されている。本研究では、多種類の釉薬を含んだ廃液を採取し、(a)廃液のみ、(b)廃液に熱分解残渣物を加えた試料を作成し、時間経過による浄化度を観察し、吸着させうる可能性を探求した。廃液の処理に影響を与える熱分解残渣物の影響因子として

は、廃液との重量比や表面性状が挙げられる。これらの定量的な検討は今後の課題であるが、表面の突起状態、平均粒径等の影響は、図6~10に示した電子顕微鏡写真から一部推察することができる。

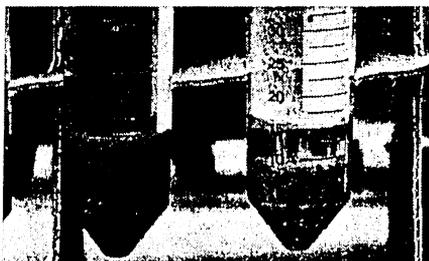
図12(a)は初期状態、(b)は5分経過後の状態を示したものである。各図において(i)は廃液のみ(釉薬の残存粒子が浮遊しており、平均径は $10\mu m$ 程度)、(ii)は廃液に熱分解残渣物を加えたものである。5分経過後には(i)では沈殿がほとんど進んでいないにもかかわらず、(ii)ではかなり浄化の進んでいることがわかる。そこで、図12(a)の廃液自体、および図12(b)の透明になった溶液部分を取り出し、含有成分を誘導結合プラズマ発光分光分析装置によって分析した。表4は分析結果例を示したものである。誘導結合プラズマ発光分析では、まず0.5 ppm, 1 ppm, 4 ppm, 10 ppmの標準溶液に含まれている、20種類の金属に関するヒストグラムを得た。次いで、ヒストグラムのピーク値と濃度を対応させる検量線を求め

Table 4 Density of metal element contained in the solution

Element	Concentration of Solution(ppm) (Before disposal)	Concentration of Solution(ppm) (After disposal)	Change of concentration(ppm)
Al	7.899	0.109	7.790
Ba	20.271	25.200	-4.929
B	2.021	0.982	1.039
Ca	36.659	135.885	-99.225
Cd	0.000	0.000	0.000
Cr	0.040	0.042	-0.003
Cu	0.343	0.139	0.203
Fe	1.665	0.018	1.647
Li	0.299	0.263	0.036
Mg	8.050	0.000	8.050
Mn	0.065	0.028	0.037
Mo	0.000	0.179	-0.179
Na	14.910	42.770	-27.860
Ni	0.000	0.099	-0.099
Pb	0.072	0.018	0.053
Sb	0.250	0.257	-0.007
Ti	0.427	0.036	0.390
Zn	0.639	0.000	0.639
Sc	0.048	0.048	0.000
Sr	0.988	4.619	-3.631
V	0.054	0.071	-0.017



(a) Initial state



(b) After five minutes pass

Fig. 12 Applying the pyrolysis residue to purification of waste fluid

Table 5 Decrease rate of the density of metallic element

	First	Second	Third	AVG
Al	99%	84%	99%	94%
Ba	-24%	-183%	-212%	-140%
B	51%	96%	100%	82%
Ca	-271%	-323%	-276%	-290%
Cu	59%	-8%	75%	42%
Fe	99%	45%	94%	79%
Mg	100%	99%	99%	99%
Mn	57%	100%	96%	84%
Na	-187%	-71%	-83%	-114%
Pb	74%	100%	-102%	24%
Ti	92%	43%	86%	73%
Zn	100%	-34%	83%	50%
Si		98%	97%	98%

た。この検定線を用いて、廃液中の金属に関するヒストグラムから溶液中の濃度を逆算する。表の値にはばらつきがあるが、これは溶液部分には微細な浮遊粒子がまばらにも存在しており、溶液を取出す際に一様となっていなかったためと、逆算時の誤差も含まれたものと考えられる。今後はこの誤差についての評価も重要と考えられる。

ここでは3回の平均値で示したが、大局的な傾向は把握できるものと判断した。表4中には、両結果の値の差から溶液中の金属元素の減少値も示した。また、金属元素の濃度減少率(金属元素の濃度減少値/廃液の金属の濃度値)も求め、表5に示した。ただし、表4中で濃度0.01 ppmより少ない金属元素は微量として省略した。誘導結合プラズマ発光分光分析では、上述のように、20種類の金属元素が互いに溶液中で占める割合がピーク値に反映される。したがって、濃度は溶媒全体中での互いの金属分の比率をも反映することになり、溶媒中の他の金属の量が少なくなると、同じ量であっても値が増加することとなる。

表5よりAl, Fe, Mg, Pb, Zn等が除去されており、浄化作用に有効であることがわかる。しかし、Ca, Naはマイナスの値を示した。これは、Ca, Naは除去されにくかったため相対的に値が上昇し、結果とし

てマイナス値を示したとも考えられる。

5. ま と め

本研究では、紙の熱重量分析に合わせて填料、顔料の熱重量分析も行い、エネルギー分散X線分光装置(EDX)により、最終的な紙の熱分解残渣物に含まれる主成分の分析を行った。その結果、紙の熱分解残渣物中にはカオリンに由来するアルミニウムイオンが含まれていることが判明した。化学反応によれば、アルミニウムイオンは水溶液のPH値によって各種形態で存在する。PH5~9の範囲内ではAl(OH)₃が多く、これは沈殿物となりやすい。ファンデルワース力によってAl(OH)₃は沈殿すると同時に、溶液中の不純物を付帯して沈殿することが知られている。

この結果に基づき、紙の熱分解残渣物を用いて塗薬の廃液浄化を行うことを検討した。その結果

(1) 紙の熱分解残渣物の塗薬廃液中に含有されている金属に対する吸着効果の有無について検討した。誘導結合プラズマ発光分光分析装置による実験により、廃液を浄化できることを確認した。

(2) 熱分解残渣物でも、表面がタール分やファイラーで覆われているものは吸着効果が低いものと考え、今回は実験の対象としなかった。しかし、今後はこのような物質についても検討していく必要がある。

(3) 熱分解の程度によって、熱分解残渣物の表面性状も異なってくる。この表面性状が浄化作用のレベルにどのように影響するかは、今後の検討課題である。

文 献

- (1) Yamada, N. and Fukui, T., *Journal of International Council of Forest and Associations*, Vol. 55, No. 11 (2001), pp. 1537-1542.
- (2) Enomae and T. and Tujino, K., *Journal of International Council of Forest and Associations*, No. 66 council, (1999), pp. 142-147.
- (3) Enomae, T., *Journal of International Council of Forest and Associations*, Vol. 57, No. 2 (2003), pp. 255-259.
- (4) Fujiyasu, K., *Journal of International Council of Forest and Associations*, Vol. 54, No. 2 (2000), pp. 156-165.
- (5) Ohtaki, H. et al., *13th International Conference on Composite Structures*, (2005), section Material 1.