

製紙スラッジ利用樹脂製品の開発

中村 仁 福垣内 暁

Development of resin products using papersludge

NAKAMURA Hitoshi and FUKUGAICHI Satoru

愛媛県の紙産業から排出される製紙スラッジは 96 万トン/年あり、焼却後（18 万トン/年）の半分はリサイクルされるものの、残りは 4~5 千円/トンの費用を掛けて埋立て処分されており、その利用技術の開発が求められている。

そこで、本研究では、これまで研究してきた食品廃棄物混合樹脂開発の成果を活用し、製紙スラッジ焼却灰混練樹脂製品の開発及び、製紙スラッジ焼却灰を原料とした機能性充填剤の開発を行った。その結果、製紙スラッジ焼却灰から低温合成した粘土鉱物を充填剤として混練すると、比較的低弾性の樹脂が得られる事が明らかとなった。

キーワード：製紙スラッジ、廃棄物、粘土鉱物、樹脂、成形

はじめに

愛媛県の紙産業から排出される製紙スラッジは、そして企業の処理コスト負担軽減や環境負荷の軽減という観点から、その利用技術の開発が求められている。

本研究では、製紙スラッジ焼却灰を混練した樹脂の試作と力学的特性の評価を行った。

また、これまでに得られた知見から、焼却灰を原料とした粘土鉱物の低温合成についても検討を行い、得られた粘土鉱物を混練した樹脂の試作と力学的特性の評価も合わせて行った。

実験方法

1．製紙スラッジ焼却灰の性状把握

樹脂に混練する製紙スラッジ焼却灰の性状を把握するために、次のような検討を行った。

(1) EPMA による製紙スラッジ焼却灰の形状観察と化学組成分析

X 線マイクロアナライザー（日本電子(株)製 JXA-8900）を用いて、製紙スラッジ焼却灰の形状観察及び、化学組成分析を行った。

(2) 細孔分布測定装置を用いた製紙スラッジ焼却灰の比表面積測定

細孔分布等測定装置（Quantachrome Instruments 製 AUTOSORB-1-C/VP）を用いて、未処理の製紙スラッジ焼却灰と 1 M の HNO₃ で処理した焼却灰の比表面積測定を行った。

2．製紙スラッジ焼却灰を原料とした充填剤用粘土鉱物の低温合成

製紙スラッジ焼却灰を原料に用いた。合成前に、焼却灰を 105℃で一晩よく乾燥させた。室温下、ガラスビーカーに、焼却灰と HCl 水溶液を加え、24 時間攪拌した。室温下、攪拌しながら、NaOH 水溶液で、pH を 12 に調整した。30 分間攪拌を続けた後、攪拌子を取り出し、パラフィルムで密閉し、30℃（恒温槽）で 24 時間反応させた。生成物は、遠心瓶に移し替え、遠心分離後、蒸留水約 200ml を加え、遠心分離する作業を 3 回繰り返す、50℃で乾燥させた。

3．粘土鉱物の形状観察

得られた粘土鉱物の形状特性を調べるために、SEM による形状観察を行った。

4．製紙スラッジ焼却灰及び粘土鉱物混練樹脂の試作

母材となる樹脂には、住友化学(株)製のポリプロピレン（PP）「ノーブレン」を使用した。

製紙スラッジ焼却灰は 120℃で 1 昼夜乾燥させ、試作に用いた。

乾燥後の焼却灰を 30 wt%、50wt%になるようにポリプロピレン（PP）のペレットに混ぜ、押出成形機（池貝鉄工(株) PCM-30-17）によって、シリンダー温度 170℃、スクリュウ回転数 100 rpm でストランド型混練樹脂を成形した後、混練樹脂を粉砕機で破砕し、ペレット化した。

得られたペレットを用いて、射出成型機（住友重機械工業(株) SH-50M）によりシリンダー温度 170℃、金型温度 40℃でダンベル型成形品の試作を行った。

また、相溶化剤「ユーメックス 1001」（三洋化成工業(株)製）を 1wt%添加した混練樹脂の試作も行った。

さらに、樹脂に混練する製紙スラッジ焼却灰は、「微粉化を行う事で、母材と充填剤の界面接着性が向上する」という知見^{1),2)}に基づき、予め遊星型ボールミル（フリッチュ・ジャパン(株)製 P-6 型遊星ボールミル）を用いて、350 rpm で 5 分間粉砕し、その後 120℃で 1 昼夜乾燥させ

た焼却灰を混練した樹脂の試作も行った。

比較用として用いる PP 及び粘土鉱物混練樹脂についても、同様の方法で試作を行った。

5. 力学的特性の評価

試作したダンベル型成形品から、試験片を作製し、力学的特性の評価を行った。

(1)耐衝撃性試験

耐衝撃性試験は、シャルピー衝撃試験機（㈱東京試験機製作所製 C1-01）を用いて行った。試験片は、JIS K7111-1 に基づき、ノッチ付き試験片を作製した。

(2)曲げ試験

曲げ試験は、万能材料試験機（㈱島津製作所製 AG-50KNI）を用いて行った。試験片は、JIS K7171 に基づいて作製した。

(3)引張試験

引張試験も、曲げ試験と同様、万能材料試験機（㈱島津製作所製 AG-50KNI）を用いて行った。試験片は、JIS K7113 に基づいて作製した。

結果と考察

1. 製紙スラッジ焼却灰の性状把握

(1) EPMA による製紙スラッジ焼却灰の形状観察と化学組成分析

製紙スラッジ焼却灰の形状を観察した結果、多孔質、筒状、及び、球形の粒子が多く含まれていた。このうち、多孔質粒子は、直径が 10nm 程度の微粒子から構成されていた。

次に、それらの粒子の化学組成分析を行った結果、多孔質粒子の主な構成元素は炭素であり、筒状粒子はケイ素やカルシウムであった。また、球形粒子は、主成分が炭素であるものと、ケイ素及びカルシウムで構成されているものがある事が分かった。

(2)細孔分布測定装置を用いた製紙スラッジ焼却灰の比表面積測定

硝酸処理を行った灰の比表面積値が未処理灰と比較して、約 5 倍程度大きいという事が分かった。さらに、硝酸処理灰の比表面積値は、粒子径が 20nm である市販カーボンブラックと同等である事が分かった。

2. 製紙スラッジ焼却灰を原料とした充填剤用粘土鉱物の低温合成

(1)粘土鉱物の形状観察

低温合成した粘土鉱物及び、その SEM 像を図 1 に示す。

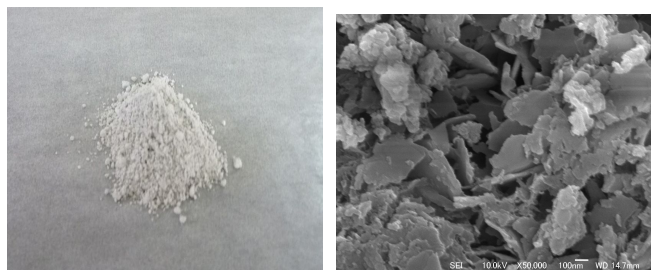


図 1 (左) 製紙スラッジ焼却灰を原料とした粘土鉱物 (右) 粘土鉱物の SEM 像

SEM による観察の結果、低温合成した粘土鉱物は、層状構造をしている事が確認された。この層状構造から、球状構造の焼却灰に比べ、粘土鉱物が充填剤として有用である事が示唆された。

3. 製紙スラッジ焼却灰及び粘土鉱物混練樹脂の試作

成形性については、焼却灰混練樹脂、粘土鉱物混練樹脂共に良好であった。また、焼却灰混練樹脂については、焼却灰の割合が 50wt% になると射出成形が不可能となった。

以上の結果から、以降に記す力学的特性の評価には、①PP のみ、②未処理焼却灰 30wt%、③未処理焼却灰 30wt%+相溶化剤 1wt%、④微粉化焼却灰 30wt%、⑤粘土鉱物 30wt% の 5 種類の試験片を用いる事とした。

4. 力学的特性の評価

(1)耐衝撃性試験

シャルピー衝撃試験の結果を表 1 に示す。

表 1 シャルピー衝撃試験結果

	単位	PP	未処理焼却灰 30wt%	未処理焼却灰30wt% +相溶化剤1wt%
ノッチ付きシャルピー 衝撃強さ	kJ/m ²	4.1	1.8	2.0
	単位	微粉化焼却灰 30wt%	粘土鉱物30wt%	
ノッチ付きシャルピー 衝撃強さ	kJ/m ²	2.0	2.6	

焼却灰及び粘土鉱物のどちらかを混練した場合も、耐衝撃性は顕著に低下したものの、その低下率は、焼却灰混練樹脂で 50%程度であるのに対し、粘土鉱物混練樹脂では、37%程度に止まった。この事から、粘土鉱物の層状構造が、耐衝撃性の向上に寄与しているという事が明らかとなった。

また、未処理の場合に比べ、相溶化剤添加及び微粉化後の試験片では、若干ではあるが、数値が向上している事から、界面接着性の向上に対して、一定の効果が得られたと考えられる。

(2)曲げ試験

曲げ試験の試験力-変位曲線を図 2 に示す。

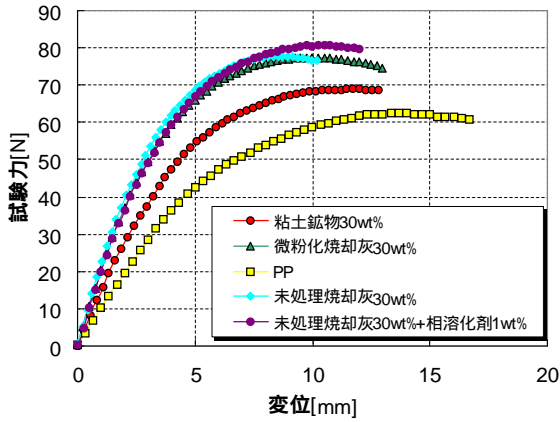


図2 試験力-変位曲線

次に、試験力-変位曲線のデータを基に算出した曲げ弾性率の値を表2に示す。

表2 曲げ弾性率

	単位	PP	未処理焼却灰 30wt%	未処理焼却灰30wt% +相溶化剤1wt%
曲げ弾性率	N/mm ²	1090	2271	2120

	単位	微粉化焼却灰 30wt%	粘土鉱物30wt%
曲げ弾性率	N/mm ²	2165	1615

全ての試験片において、最大試験力と曲げ弾性率が上昇したが、焼却灰混練樹脂に比べ、粘土鉱物混練樹脂の曲げ弾性率の値が低いという結果が得られた。これは、荷重がかかった際に、粘土鉱物の層状構造間で滑りが生じた事が原因ではないかと考えられた。

(3)引張試験

引張試験で得られた、応力-ひずみ曲線を図3に示す。

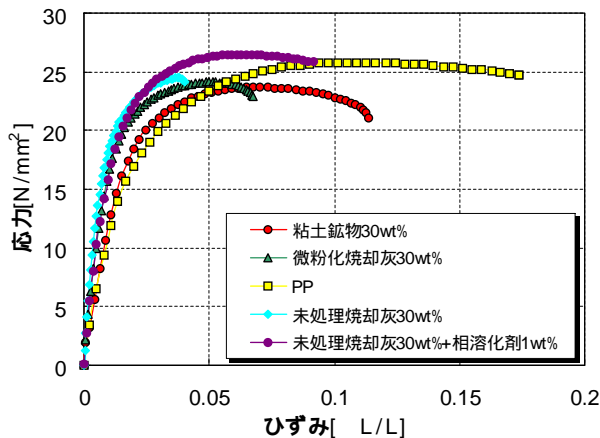


図3 応力-ひずみ曲線

次に、応力-ひずみ曲線のデータを基に算出した引張弾性率の値を表3に示す。

表3 引張弾性率

	単位	PP	未処理焼却灰 30wt%	未処理焼却灰30wt% +相溶化剤1wt%
引張弾性率	N/mm ²	1249	2177	2188

	単位	微粉化焼却灰 30wt%	粘土鉱物30wt%
引張弾性率	N/mm ²	2092	935

PPと比較した結果、相溶化剤を添加した試験片を除く全ての試験片で、最大応力の値は低い値となった。また、引張弾性率の値は、粘土鉱物混練樹脂を除く全ての試験片において上昇した。その理由としては、曲げ試験の場合と同様、粘土鉱物の層状構造に起因するものと考えられた。

PPとの比較において、製紙スラッジ焼却灰混練樹脂は、耐衝撃性が低下し、曲げ弾性率及び引張弾性率は上昇した。この事は、焼却灰を混ぜる事により、「硬くて脆い」樹脂になったという事を表している。

しかしながら、焼却灰から低温合成した粘土鉱物得を充填剤として使用する事で、今回評価を行った全ての物性値において、一定の改善効果が確認出来た。

ま と め

1. 製紙スラッジ焼却灰の性状把握及び粘土鉱物の低温合成を行った。合成した粘土鉱物を SEM により観察した結果、層状構造をしており、樹脂用充填剤として有望である事が分かった
2. 製紙スラッジ焼却灰及び低温合成した粘土鉱物を混練した樹脂の試作を行った。その結果、地合いや成形性の観点から、焼却灰及び粘土鉱物の混練量は 30wt% が最適である事が分かった。また、母剤樹脂と充填剤の界面接着性の向上についても検討を行った。
3. 試作した樹脂の力学的特性試験（シャルピー衝撃試験、曲げ試験、引張試験）を行った。その結果、焼却灰混練樹脂については、「硬くて脆い」性質となってしまったものの、粘土鉱物混練樹脂では、その性質に一定の改善効果が確認出来た。また、相溶化剤および微粉化により、界面接着性の向上に対して、一定の効果が得られる事が分かった。
4. 粘土鉱物混練樹脂は、焼却灰混練樹脂に比べ、低弾性である事から、既存の低弾性部材の代替用途への展開が見込まれる。

文 献

- 1) 齋藤文良:粉砕技術とエコ・リサイクル, (社) 日本粉体工業技術協会編, NGT 出版, P3-29.
- 2) 永田員也:フィラー充填系複合材料の界面制御, 日本接着学会誌, 33, 11, 452-458 (1997).