

製紙スラッジの再資源化と利用に関する

地質・鉱物工学的研究

学位論文内容の要旨

世界人口の爆発的な増加と生活水準の向上により、エネルギーをはじめとする種々の資源消費は、1950年代の半ば境に急激に増加している。資源の枯渇が現実の問題としてなりつつある現在、資源の有効利用と再資源化が重要なテーマとなってきている。

現代社会の人間活動に欠かせない物質のひとつに「紙」がある。「紙」は、古く江戸時代から再資源化が進められている資源のひとつでもある。「紙」は、水に溶いた木材チップから造られたパルプを抄くことによりできる。この「紙」は市場に出回った後回収され、古紙パルプが造られる。この古紙パルプから再び「紙」が造られる。このように、容易に再び繊維状にほぐせるという紙の構造がリサイクルの要となっている。

しかし、一般に繰り返しの利用により、離解時のせん断力などにより「紙」を構成する木質繊維が短くなり、塗工填料やインクなどの異物のみを繊維と分離・除去するのは困難であることから、製造工程で漏れるような短繊維や塗工填料やインクなどの付着した繊維は、再生工程から除かれて汚泥(製紙スラッジ)として排出される。この製紙スラッジは、板紙などの低級紙では少なく、上級紙や白さを要求される紙では多くなると言われている。その発生量についての詳細な統計資料は公開されていないが、静岡県内の製紙工場が集中しているある地区における紙・板紙生産量と製紙スラッジ処理量から類推すると、製品の20～30%の製紙スラッジが排出されていると見積もられ、全国で年間数百万トンの廃棄物が古紙の利用により排出されていると考えられる。古紙リサイクルの最大の特徴は、再生が容易である半面、上級紙への再生をおこなう場合には回収量の3割程度を製紙スラッジとして処分しなければならず、ビンやカンなどの無機材料のリサイクルに比べて歩留まりが悪い点が指摘される。この製紙スラッジは、数十年前までは工場からの排水として廃棄されていたが、現在では焼却処理により減容化され埋め立て処分されているが、増え続ける製紙スラッジ焼却灰の埋立地確保にも課題がある。

製紙スラッジの組成概観からは、その固形分はほぼ木質繊維で占められ、紙の表面を平滑化させるために塗工された無機質材料であるカオリナイト、炭酸カルシウムなども含まれている。したがって、このような製紙スラッジの燃焼残渣である焼却灰の主成分はシリカ、アルミナ、酸化カルシウムとなっている。これまでに、製紙スラッジやその焼却灰をリサイクリング資材として活用するための研究開発が行われてきているが、その多くは実用化されるまでには至っていない。そこで、本論文では、製紙スラッジの有機成分と無機質成分、そしてその両方を利用した有効活用に関して地質工学および鉱物工学的見地から研究を試みた。

本論文は、以下の緒論、結論を含む7章から構成されている。

第1章は、本論文の緒論であり、本研究の背景と目的を示し、本研究の位置づけをおこなった。

第2章では、製紙スラッジを都市部におけるトンネル築造工法のひとつである泥土圧式シールド工法における掘進用添加材への利用について検討した。シールド工法は大別して、泥土圧式シールド工法と泥水式シールド工法があり、都市部においてはトンネル発進基地用地や設備の側面からは泥土圧式シールド工法が有利であることが知られている。しかし、比較的深度が大きく被圧水が高いところでの適用は泥水シールド工法が採用されることが多い。そこで、泥土圧系シールド工法の適用拡大のため、製紙スラッジの微細な木質繊維に着目して、高水圧対策と掘削排土処理対策の両面から掘進用添加材について検討した。高水圧礫地盤層において、製紙スラッジを配合した添加材を用いた泥土圧系シールド工法を適用しその掘削土の改良に有効であることを実証した。

第3章では、製紙スラッジ焼却灰の利用として、水酸化ナトリウム水溶液を用いたアルカリ水熱合成によりゼオライト転換を試みた。近年の製紙填料にカオリナイトの他炭酸カルシウムが使われることと焼却処理時に発生する硫酸化物などの中和のためドロマイトが投入されていることから、製紙スラッジ焼却灰中のケイ素成分が相対的に減じている傾向にある。その結果、製紙スラッジをアルカリ水熱合成によりゼオライト転換すると、陽イオン交換容量が70~100cmol/kg程度のハイドロキシソーダライトが生成される。また、アルカリ水熱合成において炭酸カルシウムが水酸化カルシウムに変化し、製紙スラッジを使ったゼオライト転換時の固液分離工程において過性能を低下させ、製造に大きな影響が生じる可能性があることをパイロットプラント(NTTアクセスサービスシステム研究所所有)により検証した。あわせて、その対策としてゼオライト製造時の品質および生産効率のために珪藻土を製紙スラッジ焼却灰の25%置換すると陽イオン交換能が2倍以上となり過性能も改善されることを示した。

第4章では、前章の結果を踏まえ、製紙スラッジに含まれるカルシウム成分を塩酸で除去処理後、100℃以下の常圧領域においてアルカリ水熱合成の検討をおこなった。製紙スラッジ焼却灰にアルカリ水熱合成を施す前にpH3~4程度の酸処理にてカルシウム成分を除去するとLTAやMa-P1などの陽イオン交換能が高いゼオライトが生成できることを明らかにした。塩酸処理法は、製紙スラッジ焼却灰に含まれるカルシウム成分による生成物の品質および生産性の低下を防ぐ有効な方法のひとつになり得ることを示した。

第5章では、製紙スラッジを炭化させた後、その炭化物をアルカリ水熱合成させることを試みた。炭化温度650℃付近においては、無機成分の填料であるカオリナイトが熱変化によりカルシウムと結合したゲーレンナイトに変化しないために、アルカリ水熱合成時には水酸化ナトリウム水溶液中にケイ素とアルミニウムの溶出しやすく容易にLTAやNa-P1が合成されることが確認された。また、炭化温度650℃付近における炭化物の細孔容積も最大となることが明らかとなり、製紙スラッジの有機成分と無機成分を利用した炭素とゼオライトの複合多孔質物質ができることを示した。

第6章では、前章で合成が可能であることが分かった炭素-ゼオライト複合物質の利用について検討をおこなった。硫化水素を含む地下水以下におけるコンクリート構造物においては、構造物内に漏水した地下水から気中に硫化水素が放散されコンクリートの劣化の進行を早めることが知られている。広島市内の三角デルタ地域において硫化水素を含む地下水により、コンクリートの劣化している地下トンネル構造物において、炭素-ゼオライト複合物の硫化水素抑制効果を検証し良好な効果が得られることが分かった。また、これまで硫化水素抑制効果が高いとされていたポリ硫酸第二鉄と比較して処理水が酸性にならないことから排水処理の容易な硫化水素発生抑制材として適用できることを示唆した。

第7章は結論で、本研究で得られた成果の総括を示した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 米 田 哲 朗
副 査 教 授 恒 川 昌 美
副 査 教 授 金 子 勝比古

学 位 論 文 題 名

製紙スラッジの再資源化と利用に関する 地質・鉱物工学的研究

古紙利用に伴う紙の再生工程において製品の 20～30% が製紙スラッジとして排出されていると見積もられ、全国で年間数百万トンの製紙スラッジが廃棄物として排出されていると推定される。この製紙スラッジは、数十年前までは工場からの排水として廃棄されていたが、現在では焼却処理により減容化され埋め立て処分されている。製紙スラッジの固形分はほぼ木質繊維で占められ、さらに紙の表面を平滑化させるために塗工された無機質材料のカオリナイト、炭酸カルシウムなどが含まれる。このような製紙スラッジの焼却灰の主成分はシリカ、アルミナ、酸化カルシウムである。これまでに、製紙スラッジやその焼却灰をリサイクルング資材として活用するための研究開発が行われてきているが、その多くは実用化されるまでには至っていない。

本論文は、製紙スラッジに対し資源の再利用また廃棄物の減量化の視点から、製紙スラッジおよびその無機成分と有機成分に対し地質工学および鉱物工学的研究を行ったもので、以下の緒論、結論を含む 7 章から構成されている。

第 1 章は、本論文の緒論であり、本研究の背景と目的を示し、本研究の位置づけをおこなっている。

第 2 章では、製紙スラッジが微細な木質繊維を含むことに着目して、泥土圧式シールド工法で用いられる掘進用添加材として利用することを検討した。都市部における泥土圧系シールド工法の適用拡大のため、高水圧対策と掘削排土処理対策の両面から製紙スラッジを掘進用添加材として用いた場合の特性について検討し、高水圧礫地層の泥土圧系シールド工法において、製紙スラッジ配合の添加材が掘削土改良に有効であることを実証している。

第 3 章では、製紙スラッジ焼却灰の水酸化ナトリウム水溶液を用いたアルカリ水熱処理により、陽イオン交換容量 70～100 cmol/kg を持つハイドロキシソーダライトを合成している。また、アルカリ水熱処理において炭酸カルシウムが水酸化カルシウムに変化し、製紙スラッジを使ったゼオライト転換時の固液分離工程においてろ過性能を低下させ、製造に大きな影響が生じる可能性があることをパイロットプラント (NTT アクセスサービスシステム研究所所有) の実験により明らかにし、あわせて、ゼオライト製造時の品質および生産効率のために珪藻土を製紙スラッジ焼却灰の 25% 置換すると陽イオン交換能が 2 倍以上となりさらにろ過性能も改善されることを明らかにしている。

第 4 章では、前章の結果を踏まえ、製紙スラッジ焼却灰に含まれるカルシウム成分を塩酸で除去処理

し、100℃以下の常圧領域におけるアルカリ水熱処理によりゼオライト合成をおこなっている。その結果、アルカリ水熱処理を施す前に pH3~4 程度の酸処理にてカルシウム成分を除去すると、LTA や Ma-P1 などの陽イオン交換能が高いゼオライトが生成されることを明らかにした。

第5章では、製紙スラッジを 650℃で炭化させた後アルカリ水熱処理を行い、生成物として炭素-ゼオライト複合物質が得られることを明らかにしている。炭化温度 650℃付近においては、無機成分の填料であるカオリナイトが熱変化によりカルシウムと結合したゲーレンナイトに変化しないために、アルカリ水熱処理時には水酸化ナトリウム水溶液中にケイ素とアルミニウムが溶出しやすく容易に LTA や Na-P1 が合成されること、また炭化温度 650℃付近における炭化物の細孔容積も最大となることを示し、この処理により製紙スラッジから炭素とゼオライトの複合多孔質物質が生成することを明らかにしている。

第6章では、前章で合成された炭素-ゼオライト複合物質の機能性とその利用について検討を行っている。硫化水素を含む地下水に飽和した地層中のコンクリート構造物において、炭素-ゼオライト複合物が硫化水素抑制効果を持つことを明らかにしている。また、これまで硫化水素抑制効果が高いとされていたポリ硫酸第二鉄と比較して処理水が酸性にならないことから排水処理の容易な硫化水素発生抑制材として適用できることを示している。

第7章は結論で、本研究で得られた成果が、製紙スラッジの有効利用の促進に、また資源リサイクルで生じる廃棄物の減量化の手段として有効であることを示している。

これを要するに、著者は、製紙スラッジの高水圧礫地層におけるシールド工法への適用、また無機成分のアルカリ水熱法によるゼオライト合成、さらにゼオライト-炭素複合物質の合成と機能性評価を行うことにより、製紙スラッジの有効活用に関して新知見を得たものであり、資源工学および鉱物工学の発展に寄与するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格があるものと認める。