

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3563707号

(P3563707)

(45) 発行日 平成16年9月8日(2004.9.8)

(24) 登録日 平成16年6月11日(2004.6.11)

(51) Int.Cl.⁷

F I

D 2 1 H 17/01

D 2 1 H 17/01

B 0 9 B 3/00

D 2 1 H 19/38

D 2 1 H 19/38

B 0 9 B 3/00 3 0 3 Z

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-78022 (P2001-78022)
 (22) 出願日 平成13年3月19日 (2001.3.19)
 (65) 公開番号 特開2002-275785 (P2002-275785A)
 (43) 公開日 平成14年9月25日 (2002.9.25)
 審査請求日 平成15年6月27日 (2003.6.27)

(73) 特許権者 390029148
 大王製紙株式会社
 愛媛県四国中央市三島紙屋町2番60号
 (74) 代理人 100082647
 弁理士 永井 義久
 (72) 発明者 渡邊 孝
 愛媛県伊予三島市紙屋町5番1号 大王製
 紙株式会社内
 (72) 発明者 若林 靖幸
 愛媛県伊予三島市紙屋町5番1号 大王製
 紙株式会社内
 審査官 山崎 利直

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紙の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の顔料を、内添用及び／又は塗工用の顔料として紙を得ることを特徴とする紙の製造方法。

(1) 製紙スラッジを、断面積 $9.6 \sim 710 \text{ mm}^2$ 、長さ $8 \sim 30 \text{ mm}$ に押出成形する成形工程、

(2) 成形して得た成形物を炭化する炭化工程、

(3) 炭化して得た炭化物を燃焼する燃焼工程、

(4) 燃焼して得た燃焼灰を平均粒径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ となるように粉碎する粉碎工程

。

【請求項2】

炭化工程において、成形物を無酸素条件下で 600°C 未満の温度でかつ炭化させる温度で間接加熱する請求項1記載の紙の製造方法。

【請求項3】

燃焼温度が $600 \sim 800^\circ\text{C}$ とされた請求項1又は請求項2記載の紙の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、製紙スラッジから回収した内添用及び／又は塗工用の顔料として紙を得る紙の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

紙の製造工程から脱墨フロスや、排水・脱水スラッジ等の多量の製紙スラッジが発生する。そこで、近年では、この製紙スラッジを燃焼し、その減容化を図っている。しかしながら、製紙スラッジは、多量の無機物を含有するため、燃焼しても多量の燃焼灰（無機物）が残り、減容化の効果が低い。そこで、この燃焼灰をセメント原料として活用することや、土壌改良剤として活用すること等の努力もなされている。しかし、これらの方法においては、多量の無機物を必要とするわけではないので、結局、大部分の燃焼灰は埋立処分されることになる。

【0003】

10

そこで、燃焼灰を有効に活用する方法として、紙の内添填料、あるいは塗工用顔料として使用することも考えられるが、燃焼灰は白色度が低いため、そのままの状態では紙の填料、あるいは塗工用顔料として使用するのに適さない。

【0004】

そこで、特開平11-310732号公報は、燃焼灰（焼却灰）を再燃焼し、白色度を向上させてから使用する方法を開示している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、燃焼灰を再燃焼する方法による場合、再燃焼温度を500～900℃に設定すると、白色度が50%程度にまでしか向上せず、紙の填料、あるいは塗工用顔料として使用するに適するものとはならないことが知見された。また、再燃焼温度を900℃以上に設定すると、燃焼灰（無機物）が焼結、熔融し、極めて硬くなることが知見された。その結果、この硬い再燃焼灰（顔料）を填料として使用すると、抄紙ワイヤー等の磨耗が進むとの問題が生じ、塗工用顔料として使用すると、紙表面の平滑性が劣るとの問題が生じる。この点、再燃焼灰を粉碎し、その粒径を小さくし磨耗の低減、平滑性の向上を図ることも考えられるが、燃焼灰自体が極めて硬いため、粉碎のためのエネルギーコストが極めて高いものとなる。

20

【0006】

そこで、本発明の課題は、製紙スラッジから回収した顔料を内添用及び／又は塗工用の顔料として使用するとともに、得られる紙の白色度及び平滑性が高く、しかもその抄造に際して抄紙ワイヤー等の磨耗を生じさせることのない紙の製造方法を提供することにある。

30

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決した本発明は、次記のとおりである。

<請求項1記載の発明>

下記の顔料を、内添用及び／又は塗工用の顔料として紙を得ることを特徴とする紙の製造方法。

（1）製紙スラッジを、断面積9.6～710mm²、長さ8～30mmに押出成形する成形工程、

（2）成形して得た成形物を炭化する炭化工程、

40

（3）炭化して得た炭化物を燃焼する燃焼工程、

（4）燃焼して得た燃焼灰を平均粒径が0.1～10μmとなるように粉碎する粉碎工程

。

【0008】

<請求項2記載の発明>

炭化工程において、成形物を無酸素条件下で600℃未満の温度でかつ炭化させる温度で間接加熱する請求項1記載の紙の製造方法。

【0009】

<請求項3記載の発明>

燃焼温度が600～800℃とされた請求項1又は請求項2記載の紙の製造方法。

50

【0010】

【発明の実施の形態】

以下本発明の実施の形態を示しながらさらに詳説する。

本発明は、製紙スラッジを出発原料として（１）製紙スラッジを、所定の形状及び大きさに成形する成形工程、（２）成形して得た成形物を炭化する炭化工程、（３）炭化して得た炭化物を燃焼する燃焼工程、（４）燃焼して得た燃焼灰を平均粒径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ となるように粉碎する粉碎工程を経て顔料を得て、これを紙の内添用及び／又は塗工用の顔料とする。そこで、まず、これら（１）～（４）の工程について説明する。

【0011】

図１は、本実施の形態に係る顔料を得るまでの工程を示した処理フローである。１は製紙スラッジ貯留槽、２は混練機、３は押出成形機、１０は炭化炉、４はロータリーキルンなどの燃焼炉、５は燃焼灰貯留槽、６はロールクラッシャーなどの乾式粉碎機、７は燃焼灰溶解層、８は湿式ミルなどの湿式粉碎機、９は分級機である。

10

【0012】

原料である製紙スラッジは、脱水後、貯留槽１に貯留する。貯留槽１に貯留した製紙スラッジは、輸送路３１を通して混練機２に送る。混練機２に送る製紙スラッジの量は、弁５０で調整する。混練機２では、製紙スラッジを、攪拌翼（図示せず。）によって攪拌・混練しながら紙面左から右へ送り出す。この混練により製紙スラッジの成分が均一化される。

【0013】

20

混練した製紙スラッジは、輸送路３２を通して押出成形機３に送る。押出成形機３では、製紙スラッジを、好ましくは断面積 710 mm^2 以下の、実質的に横断面円形の紐状に、たとえば直径が 30 mm 以下、より好ましくは直径 12 mm 以下、さらに好ましくは直径 $3.5 \sim 5 \text{ mm}$ の紐状に押出成形する。押出成形した紐状の製紙スラッジは、好ましくは長さ 30 mm 以下に、より好ましくは 15 mm 以下に、さらに好ましくは $8 \sim 10 \text{ mm}$ にカットし、製紙スラッジの成形物とする。ここで、上記例では横断面を円形としたが、断面形状としては楕円、三角形、その他の多角形や、凹凸を有するたとえば星型などの形状も可能である。いずれにしても、断面積 9.6 （例えば、円形の場合は直径約 3.5 mm 、正方形の場合は約 $3.1 \times 3.1 \text{ mm}$ となる。） $\sim 710 \text{ mm}^2$ の範囲で適宜選定できる。本実施の形態のように製紙スラッジを予め成形しておく、炭化や燃焼を均一に行うことができ、白色度が高く適度な硬度の燃焼灰を得ることができる。また、成形物の断面積 710 mm^2 以下とすることにより、炭化工程において成形物を芯まで炭化することができるようになる。成形物の長さを 30 mm 以下とすることにより、炭化工程において成形物が崩れないようになる。成形物の直径を 3.5 mm 以上、長さを 8 mm 以上とすることにより、粉細化が防止されるので、炭化や燃焼を均一に行うことができる。

30

【0014】

成形して得た製紙スラッジの成形物は、輸送路４２を通して、炭化炉１０に送る。この炭化炉１０では、成形物を低酸素条件下で、好ましくは無酸素条件下で 600°C 未満の温度でかつ炭化させる温度で間接加熱し、炭化する。炭化処理は成形物の自己発熱を利用するものであるため、酸素存在下で行う燃焼に比べ必要とする燃料が少なく、しかも成形物の内部まで急速かつ確実に熱が伝わることになる（加熱の平均化）。また、炭化の対象となる製紙スラッジは、成形されているため、炭化炉１０における飛灰、煤塵の発生が抑制される。さらに、加熱温度を 500°C 未満とすれば、硬度が上がらず、しかも成形物が燃焼されず揮発分のみが除去されるので、燃焼工程で均一に燃焼されることになり、硬度、白色度が均一になる。

40

【0015】

成形物を炭化して得た炭化物は、輸送路３３を通して、燃焼炉、本実施の形態では、ロータリーキルン４に送り、燃焼する。この燃焼は、直接火炎を吹き込む方式の燃焼とするのも可能であるが、直接火炎を吹き込まない方式の燃焼とするのが好ましい。この燃焼方式としては、例えば、本実施の形態のように、熱風発生炉１２に重油タンク１１から、ポ

50

ンプ70によって、輸送路35を通して、燃料としての重油を送るとともに、ファン60によって、輸送路36を通して、燃焼空気を送り、熱風発生炉12内において高温ガスを生成し、この高温ガスを、輸送路43を通して、ロータリーキルン4に送り込む方法がある。このような直接火炎を吹き込まない方式の燃焼によれば、温度コントロールが容易になり、均一に炭化物を燃焼させることができる。

【0016】

ロータリーキルン4では、一定量の炭化物をまとめて燃焼し、燃焼灰にする。炭化物の燃焼温度は、600～800℃とするのが好ましく、650～750℃とするのがより好ましい。燃焼温度を600℃未満にすると、燃焼が不完全となり白色度の低下をもたらす虞がある。燃焼温度を800℃超にすると、燃焼過多となり硬度が高くなる虞がある。又、製紙スラッジとして、脱墨フロスをを使用した場合は、燃焼温度を750℃以下とし、かつ燃焼時間を2.5～3時間とするのが好ましい。これにより、白色度80%以上で、しかも硬度の低い燃焼灰を得ることができる。

10

【0017】

ロータリーキルン4から排出された燃焼ガスは、ロータリーキルン4出口の再燃焼炉（図示せず。）において900℃以上で再燃焼するのが好ましい。これにより、ダイオキシン類の発生が抑制されるとともに、未燃ガス（CO）が完全燃焼される。

【0018】

炭化物を燃焼して得た燃焼灰は、輸送路34を通して燃焼灰貯留槽5に送る。この際、輸送路34の途中に熱交換器を設け、燃焼灰から熱回収を図るとよい。これにより、熱の有効利用が図れる他、燃焼灰が冷却されるので、燃焼灰を後の粉碎工程に直ちに送ることができるようになる。

20

【0019】

燃焼灰貯留槽5に貯留した燃焼灰は、必要に応じ、弁51を調整して、輸送路37を通して、乾式粉碎机、本実施の形態では、ロールクラッシャー6に送る。ロールクラッシャー6では、燃焼灰を、上下2段に配置されたロールの間に通し、粗砕する。粗砕した燃焼灰は、輸送路38を通して、燃焼灰溶解槽7に送る。

【0020】

燃焼灰溶解槽7には、輸送路39を通して、水を供給し、この水に粗砕燃焼灰を溶解させる。粗砕燃焼灰の溶解は、上下2段の攪拌翼を有しモーター7bによって回転する攪拌装置7aによって行う。溶解し、スラリー化した燃焼灰は、ポンプ71によって、輸送路40を通して、湿式粉碎机、本実施の形態では、湿式ミル8に送る。湿式ミル8では、スラリー化した燃焼灰を精砕する。本発明では燃焼灰の硬度が低く柔らかいものとなっているため、粉碎は簡易に行うことができるが、さらに本実施の形態のように、粉碎を乾式粉碎、湿式粉碎の順で行うことにより、効率的かつ迅速なものとなる。これは、粗粒域では乾式粉碎が、微粒域では湿式粉碎が機能的であることによる。

30

【0021】

精砕した燃焼灰は、輸送路41を通して分級機9に送る。分級機では、粒径が10μm以下の燃焼灰と、粒径が10μmを超える燃焼灰とを分別する。粒径が10μmを超える燃焼灰は、輸送路42を通して、燃焼灰溶解槽7に戻し、再度精砕する。粒径が10μm以下の燃焼灰（粉碎物）は、顔料として本発明に係る紙の填料、あるいは塗工用顔料として使用する。粉碎物（顔料）を填料として使用する場合は、抄紙に際して使用することになるが、本発明に係る顔料は硬度が低く柔らかいものとなっているため抄紙ワイヤーの磨耗が抑えられる。

40

【0022】

【実施例】

本発明は、製紙スラッジを所定の形状及び大きさに成形すること、製紙スラッジの燃焼に先立って炭化することを特徴するものであるが、このことを明らかにするために、以下の試験を行った。

【0023】

50

<試験 1>

製紙スラッジ（フロス及び初沈汚泥）、脱水汚泥（初沈汚泥を脱水設備にて55～65％に脱水して得られた汚泥）、及び燃焼灰の成分を分析した。結果を、表1に示す。なお、NDIPフロスは新聞古紙から脱墨パルプ（NDIP）を製造する際にフローテーターにおいて生成されたフロスであり、MDIPフロスは雑誌古紙から脱墨パルプ（MDIP）を製造する際にフローテーターにおいて生成されたフロスであり、FDIPフロスは上物古紙から脱墨パルプ（FDIP）を製造する際にフローテーターにおいて生成されたフロスである。又、燃焼灰は、製紙スラッジを単に燃焼（燃焼温度800℃）したものであり、成形、炭化等の処理は行っていない。

【0024】

10

【表1】

	燃焼灰	脱水汚泥	初沈汚泥	NDIPフロス	MDIPフロス	FDIPフロス	タルク	炭酸カルシウム
水分 (%)	0.5	66.3	94.1	98.0	99.3	97.7	—	—
灰分 (%)	93.8	40.3	40.5	44.0	45.1	53.8	—	—
白色度 (%)	51.6	73.3	65.3	76.1	79.8	81.3	86.9	100
平均粒子径 (μm)	30.1	10.9	14.9	12.2	17.8	9.9	14.0	1.8
粒度分布 (%)	50 μm以上	18.0	7.1	4.5	5.0	10.4	4.8	3.4
	50～25 μm	36.5	20.4	17.1	17.2	22.2	17.1	16.4
	25～15 μm	24.7	21.6	19.5	21.2	22.1	17.1	26.5
	15～10 μm	8.9	11.0	10.4	10.8	9.9	10.1	15.0
	10～5 μm	6.8	12.7	13.4	11.8	11.2	14.1	19.2
	5～2 μm	4.0	16.4	19.0	19.4	14.0	21.0	15.8
	2 μm以下	1.2	10.7	16.0	14.6	10.2	15.8	3.1
ワイヤー磨耗度 (mg)	294	121	238	254	—	—	13	21
元素分析 (%)	Na ₂ O	—	—	—	—	—	—	—
	MgO	4.4	5.1	4.1	5.7	4.2	3.8	—
	Al ₂ O ₃	25.2	27.8	25.3	20.7	24.1	19.4	—
	SiO ₂	36.6	36.9	36.1	33.0	32.4	29.2	—
	P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—
	SO ₃	1.7	1.4	0.8	0.7	—	—	—
	Cl	0.1	0.6	0.3	0.5	0.5	0.3	—
	K ₂ O	0.5	—	0.5	—	0.4	—	—
	CaO	28.0	26.8	29.6	38.4	37.5	46.4	—
	TiO ₂	1.1	1.4	1.3	1.2	1.1	0.9	—
	CuO	—	—	1.2	—	—	—	—
	Fe ₂ O ₃	2.5	—	1.0	—	—	—	—
	Mn	—	—	—	—	—	—	—

20

30

40

【0025】

50

表1より、燃焼灰は、 Al_2O_3 、 SiO_2 を多く含んでおり、紙の填料として好適なカオリン ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) に成分が類似することが知見された。もっとも、白色度は51.6%と低く、しかも平均粒子径が30.1 μm と大きく、さらにワイヤー磨耗度が294 mgと著しく高いため、このままでは紙の填料として使用するに適さないことも知見された。

【0026】

<試験2>

(実施例1)

試験1に示したフロスと脱水汚泥とを混合したもの2 kgを、直径3.5 mm、長さ30 mmの紐状に成形してから炭化・燃焼し、生成された燃焼灰の白色度及び硬度を調べた。炭化処理は、加熱温度を450℃とし2時間行った。燃焼処理は、燃焼温度を650℃とし2時間行った。なお評価基準は次記のとおりである。 10

【0027】

「白色度」：粉体白色度計（(株)ケット科学研究所製、形式C-100）において、70%以上のものを○、60%以上70%未満のものを△、60%未満のものを×とした。

「硬度」：プラスチックワイヤー摩耗度（日本フィルコン製、3時間）において、50 mg未満のものを○、50 mg以上100 mg未満のものを△、100 mg以上のものを×とした。

【0028】

(実施例2～8)

実施例1について、成形物の直径を変化させて実施例2～8とした。 20

【0029】

(比較例1～3)

実施例1について、成形物の直径（有無）及び炭化処理の有無を変化させて比較例1～3とした。なお、炭化処理を行わない場合は、燃焼時間を4時間とした。

【0030】

【表2】

	成形 (mm)	炭化处理	燃烧温度 (°C)	白色度	硬度	総合評価
実施例 1	φ 3.5×30	あり	650	○	○	○
実施例 2	φ 5.0×30	あり	650	○	○	○
実施例 3	φ 8.0×30	あり	700	○	○	○
実施例 4	φ 10.0×30	あり	700	○	○	○
実施例 5	φ 15.0×30	あり	750	○	○	○
実施例 6	φ 30.0×30	あり	750	○	○	○
実施例 7	φ 2.0×30	あり	650	○	×	△
実施例 8	φ 35.0×30	あり	600	×	○	△
比較例 1	φ 15.0×30	なし	750	×	×	×
比較例 2	φ 40.0×30	なし	800	△	×	×
比較例 3	成形なし	なし	750	×	○	△

10

20

30

【0031】

【発明の効果】

以上のとおり、本発明に係る紙の製造方法によれば、製紙スラッジから回収した顔料を内添用及び／又は塗工用の顔料として使用するとともに、得られる紙の白色度及び平滑性が高く、しかもその抄造に際して抄紙ワイヤー等の磨耗を生じさせることのないものとなる。

【図面の簡単な説明】

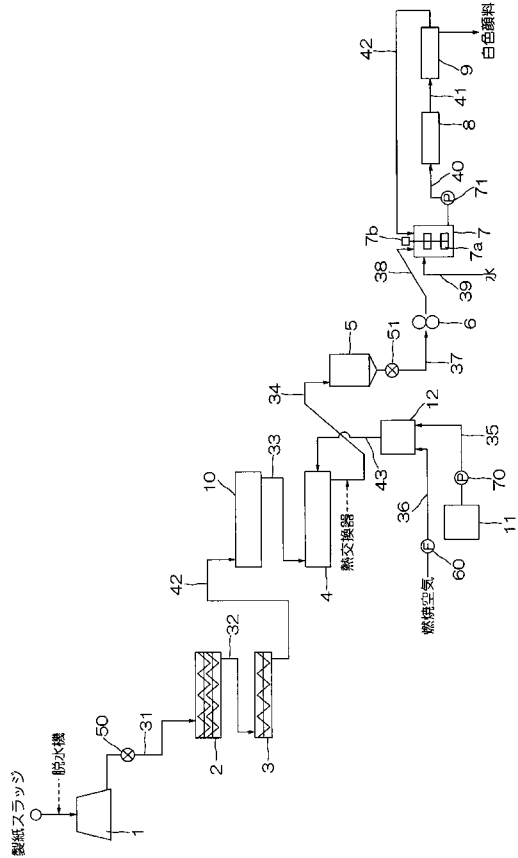
【図1】顔料を製造するまでのフローシートである。

40

【符号の説明】

1…製紙スラッジ貯留槽、2…混練機、3…押出成形機、4…ロータリーキルン、5…燃焼灰貯留槽、6…ロールクラッシャー、7…燃焼灰溶解槽、8…湿式ミル、9…分級機、10…炭化炉、11…重油タンク、12…熱風発生炉、31～43…輸送路、50、51…弁、60…ファン、70、71…ポンプ。

【図 1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-308619 (JP, A)
特開2001-262002 (JP, A)
特開昭54-014367 (JP, A)
特開平11-310732 (JP, A)
特開2001-011337 (JP, A)
特開2001-026727 (JP, A)
特開平02-229588 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

D21H11/00-27/42

B09B 1/00- 5/00

C09C 1/00- 3/12