

脱墨パルプ用填料歩留り向上剤

製紙用薬品事業部 技術開発部 開発課
稲岡 和茂

1. 緒言

印刷・情報用紙は、IT化が進みつつある現在にあっても情報記録媒体としての高い地位を占めている。これら紙向けの原料として使用される古紙の消費実績は、2006年には699万tに達しており、古紙の利用率でも38.1%になっている。しかし、ここ数年の実績は横ばいで推移しており、環境循環型社会の更なる発展と構築を図るには新しい取り組みが必要な時代に差し掛かってきている。図1、図2には古紙消費量および古紙利用率の推移を示した。

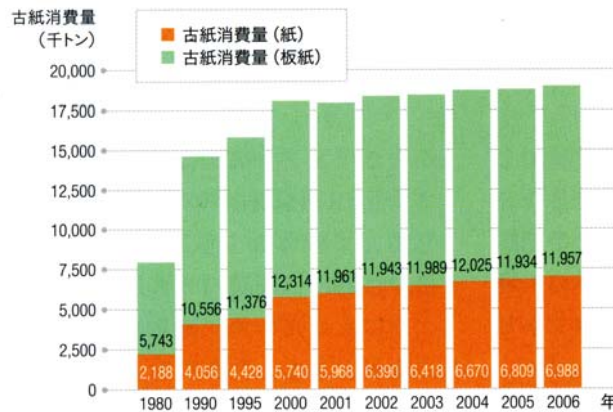


図1 古紙消費量の推移（経済産業省「紙パルプ統計」より）

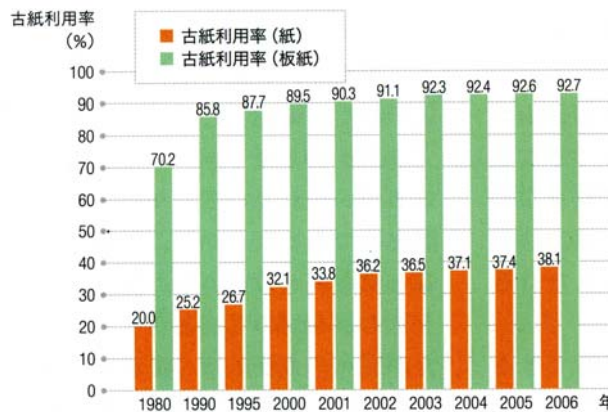


図2 古紙利用率の推移（経済産業省「紙パルプ統計」より）

印刷用紙には紙の光学特性や印刷適性を向上させる目的で、填料と呼ばれる無機粒子（クレイ、タルク、炭酸カルシウムなど）が添加されている。しかし、古紙からインクなどの不要成分を除去し漂白洗浄した脱墨パルプ（Deinked Pulp、DIP）を製造する工程において、填料の大部分がパルプから用水中へ脱離し、排水処理を通じて焼

却灰になる。紙の品質向上の目的で添加された有用物質が、古紙の再生工程では廃棄物となっているのが現状である。

企業活動や生産活動から出る廃棄物をゴミとして捨てるのではなく、他の分野の原料資源として活用し、全体として廃棄物排出ゼロの仕組みを構築することが“ゼロエミッション”である。既に製紙会社では、産業廃棄物をセメント原料や土地造成用として有効利用しているが（2004年度の最終処分量57万t）、最近では廃棄物そのものを発生させないという、より高いレベルのゼロエミッション化に向けた対策が取られている。

このような背景の下、弊社では廃棄物発生量の約半分を占める排水処理汚泥焼却灰の削減をコンセプトとした研究に着手し、DIP製造工程における填料成分の脱落抑制に優れた効果を示す「脱墨パルプ用填料歩留り向上剤：ハリアップAC」を開発した。本稿では、紙の品質向上ではなく、“環境改善”を目的とした薬品である「脱墨パルプ用填料歩留り向上剤：ハリアップAC」の特長と効果について、製紙会社における適用結果と併せて紹介する。

2. DIPの製造工程と廃棄物の削減について

DIPの製造は、古紙を再利用しつつ、白い紙を作るために必要となっている。DIPの製造では、まず回収された古紙をパルパーにて分散・離解する。ここでは、ローターの機械的攪拌力で古紙を繊維状にする。パルパーにより離解されたパルプは除塵工程に送られ、スクリーン（粗選と精選）により、古紙中の異物が除去される。分離された原料は、高濃度スクリーンで塵・結束繊維・スティッキー物質を取り除いた後、脱墨工程へと送られる。脱墨工程では、古紙中のインキ成分を除去するために界面活性剤などを加えた後、浸積用のソーキングタワー内で膨潤を促進させ、ラテックスなどを溶解するためにフローテーター（浮上分離装置）に入れられる。フローテーターにて脱墨されたパルプは精選され、脱水濃縮工程で水分量を調整した後、再生紙の原料として利用されている。

このような複雑な工程（DIP製造工程）を経て、古紙は再生紙として生まれ変わっていくのであるが、古紙中に含まれる填料成分はパルプと共に再生されることなく、排水処理汚泥として焼却されている。これら焼却灰の発生は、紙の品質向上のために添加された成分が紙のリサイクルから外れるだけでなく、温暖化ガスの原因となる二酸化炭素の発生にも繋がっている。開発品である「脱墨パルプ用填料歩留り向上剤」は、脱墨工程後の脱水濃縮機付近に添加することにより、脱水濃縮時の填料脱落抑制、微細繊維の歩留り向上、用水の清澄性上昇による効率的な脱墨処理が期待でき、古紙の有効利用と製紙会社での廃棄物削減に貢献することができる（図3）。

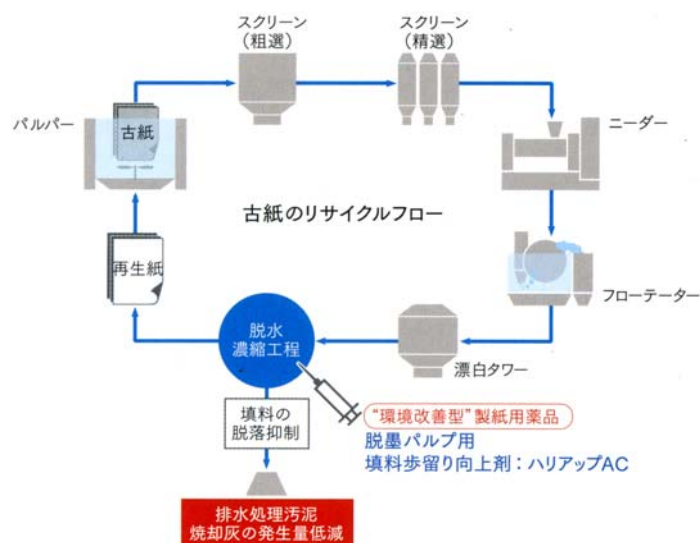


図3 古紙のリサイクル工程での廃棄物（排水処理汚泥焼却灰）の発生

3. 脱墨パルプ用填料歩留り向上剤：ハリアップAC

3-1. ハリアップACの特長と歩留りへの影響

D I P 製造工程において優れた効果を示すハリアップACは、従来の歩留り剤には無い以下の特長をもっている。

- ① カチオン性基とアニオン性基の両方を有する（両イオン性）水溶性ポリマーである
- ② アルカリ条件下においても化学的な変性を受けにくい特殊イオン性基を導入している
- ③ パルプ繊維への吸着力に優れ、填料を強固に歩留めることができる分子構造と分子量を有する

両イオン性水溶性ポリマーでは、古紙配合や填料成分の変動によって系の電荷状態が変化しても安定した歩留り効果が期待できる。またカチオン性基とアニオン性基を局在化させることで強いポリイオンコンプレックスを形成し、D I P 製造工程中のパルプ繊維や填料成分に対してポリマーの集合体として作用させることができるため、薬品自体の歩留り効果を高めることができる。

特殊イオン性基の導入では、過酸化水素などの酸化性物質を多量に含み、水酸化ナトリウムやケイ酸ナトリウムの使用によりpH8～12程度のアルカリ性となる用水中においても化学的な変性を受けにくく、歩留り効果の持続性を高めることができる。

パルプ繊維への吸着力に優れ、填料を強固に歩留めるよう、分子構造と分子量を最適化することにより、D I P 製造設備での脱水濃縮工程における用水中への填料脱落を抑制することができる。これらの特長が相乗的に作用することによって、D I P が使用される抄紙工程にまで、優れた歩留り効果を保持することができる。

3-2. 一般的な歩留り剤との性能比較

歩留り剤としての性能評価は、D I P 製造工程中での脱水濃縮工程における挙動をテーブルにて再現してから実施した。まず、40℃、攪拌条件下でD I P 製造工程より採取した試料（D I P スラリー）に各種歩留り剤を添加し、ワイヤーメッシュを取り付けた振とう機に投入して所定時間脱水した。この後、振とう機を停止し、ワイヤー上に残った試料を110℃で乾燥させた後、525℃で灰化させ、乾燥パルプ中の灰分を測定した。灰分とは、試料中に含まれる不燃焼性物質の総量であり、填料である無機粒子に由来するものが主成分となっている。

図4は脱墨パルプ用填料歩留り向上剤“ハリアップAC”と、歩留り剤として市販されている薬品（市販品A、市販品B）について、試料であるD I P スラリーへの添加量とパルプ中に歩留った灰分との関係を示した。市販品Aは超高カチオンタイプの“凝結剤”、市販品Bは超高分子量の直鎖型ポリマーの“凝集剤”と

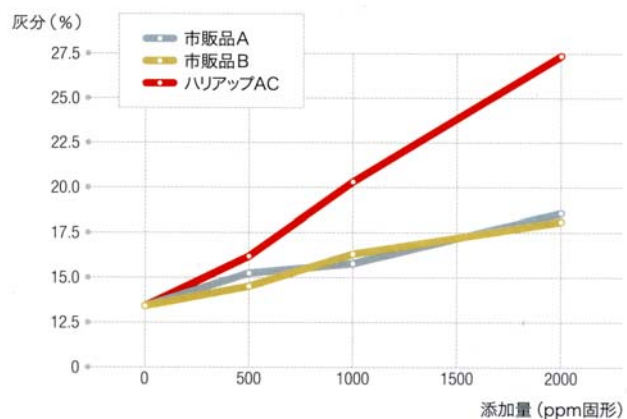


図4 各種薬品の添加量とD I P への灰分歩留り量

して分類される薬品である。当社開発品ハリアップACは、添加量に伴って灰分値が大きく上昇し、従来タイプの凝結剤、凝集剤に比べて優れた効果を発揮している。

4. ハリアップACの効果と機構について

4-1. 凝結剤と凝集剤の歩留り機構について

歩留り剤は、作用する機構によって、“凝結剤”と“凝集剤”に大きく分類することができる。市販品Aのような凝結剤に分類されるものは、図5に示したように、高カチオン性ポリマーによってパルプ繊維や填料（粒子）表面の負電荷を中和し、ファンデルワールス力による自発的なソフトフロック生成を利用した歩留り剤である。また市販品Bのような凝集剤に分類されるものは、図6に示したように、パルプ繊維や填料（粒子）への高分子量ポリマーの吸着と架橋作用によるハードフロック生成を利用した歩留り剤である。



図5 凝結剤によるフロック生成（モデル図）



図6 凝集剤によるフロック生成（モデル図）

4-2. DIP製造工程に必要となる歩留り剤の機能について

DIPスラリーへの歩留りに対して、ハリアップACが市販品に対して優れた性能を示す理由を考察すると共に、DIP製造工程での灰分歩留りに必要となる薬品の機能を考察した。

まずハリアップACと市販品A（凝結剤）では、製品中のカチオン量が大きく異なっている。図7にはpHによるハリアップACと市販品Aの荷電密度を示しているが、ハリアップACの荷電密度は市販品Aに比べて極めて小さいことがわかる。ハリアップACによる歩留り効果と薬品のカチオン量から、DIPスラリーへの灰分歩留りに添加薬品のカチオン量は大きく影響しないと考えられる。この理由を説明するため、各薬品の添加量に伴うDIPスラリー中懸濁物の表面電位変化に着目した。直接、表面電位を測定することは困難であるため、近似値として用いられる ζ 電位を測定した結果を図8に示した。薬品単独では市販品AはハリアップACに対して高いカチオン活性を有するにも関わらず、DIPスラリーの ζ 電位はいずれの薬品とも添加量に対して同じような挙動を示し、通常の添加量を大きく上回る1.0%もの添加量に対しても大きくマイナス側に偏っていた。これは、DIP製造工程中のアルカリ下での処理や脱墨剤の使用、古紙由来の夾雑イオン、微細繊維などにより系内に多量のマイナス電荷が存在しており、これらの中和に薬品のカチオン電荷が消費されたものと考えられる。

またハリアップACと市販品Aが同じような ζ 電位の中和作用を示したのは、前者が単

独での分子量が大きだけでなくポリオンコンプレックスを形成して擬似的に巨大分子として挙動することにより、パルプ繊維表面へ効率よく吸着し、表面に存在する細孔などへの侵入が抑制されているのではないかと推測している。言い換えると、このような系への電荷中和を利用する凝結剤の適用では、非常に多くの薬品添加量を必要とし、一般的な歩留り剤の添加量(数十～数百 ppm)では高い効果を得ることができないと考えられる。

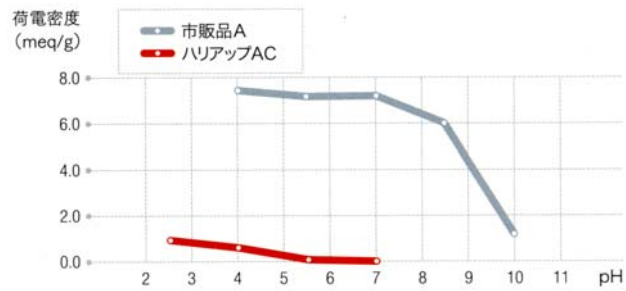


図7 pHによるハリアップACと市販品Aの荷電密度

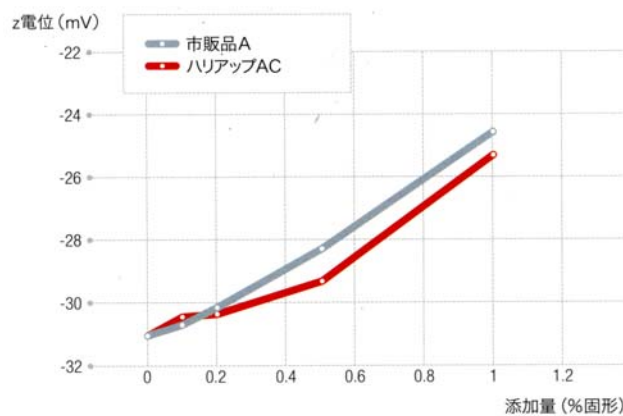


図8 市販品A (凝結剤) 添加量とDIPスラリーのz電位

次にハリアップACと市販品B (凝集剤) では製品の分子量が大きく異なっている。一般的な凝集剤は直鎖の構造で1000万以上の極めて大きな平均分子量を有していると言われており、パルプ繊維や填料(粒子)へのポリマーの吸着と架橋作用によって凝集効果を得ている。しかし、DIP製造工程は強いシェアーに晒され、かつ長時間滞留することによって、凝集剤である高分子ポリマーが切断された場合には凝集物も壊れ、歩留り効果の低下を招くと考えられる。ハリアップACでは、パルプ繊維への吸着力が強く填料を強固に歩留める分子構造と分子量とすることにより、脱水濃縮工程においても填料を脱落させずに保持させることが出来ていると考えられる。

またハリアップACは他の市販品に比べてカチオン強度や分子量は低いものの、灰分や微細繊維の歩留りに特化した機能を発現するように設計した両イオン性ポリマーである。そのためDIPスラリー中でのパルプへの灰分歩留りに関して、カチオンまたはアニオンの片方の電荷しか有していない一般的な凝結剤や凝集剤に対して、優れた効果を発現したと考えられる。またポリアクリルアミドをベース成分としたことにより、DIPスラリー

中でのパルプへの親和性も高い。これらが相乗的に作用することにより、従来の市販品では十分な効果が得られなかったDIPスラリー中での灰分歩留りに対して、大幅な改善ができたと考えられる。

5. 製紙会社での適用結果：DIP製造工程へのハリアップACの添加

製紙会社の上質古紙系DIP製造設備のフローテーター後にハリアップACを添加し、実機テストを行った際のハリアップAC添加量とSS(Suspended Solid, 水中に浮遊している物質)および灰分の歩留り効果(歩留り率)を図9に示した。表中の1次や2次とは、連続した2種類の脱水濃縮設備のことを指しており、その入口と出口でのSSおよび灰分の歩留り率を表している。結果として、ハリアップAC添加量上昇に伴い、SSおよび灰分ともに上昇した。

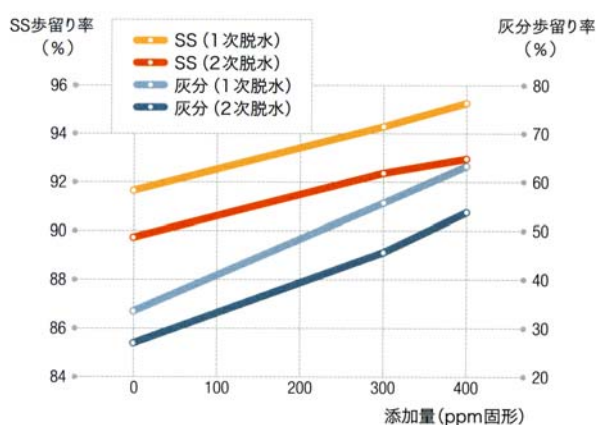


図9 DIP製造工程へのハリアップAC添加量とSSおよび灰分歩留り率

またハリアップAC添加時のDIP中の金属成分分析結果を表1に示す。DIPスラリー中の金属成分比率とDIPスラリー濾過物中の金属成分比率は、ほぼ同等であることがわかる。このことから、ハリアップACは、DIPスラリー中の全ての填料成分に作用し、歩留りの向上に繋がっていると考えられる。

表1 ハリアップAC添加時のDIP中の金属成分分析結果

サンプル(調整条件)	サンプル灰化物中の金属組成						
	Ca	Al	Si	Ti	Fe	S	その他
DIPスラリー(乾燥物)	33.5	34.7	29.6	0.4	0.7	0.4	0.8
DIPスラリー濾過物(乾燥物)(*)	32.9	34.9	29.8	0.4	0.5	0.1	1.4

(*)濾過物は、No. 6濾紙にて濾過した(保留粒径3μm)。

ハリアップACは、従来の紙力増強剤やサイズ剤のように、添加後、数時間で紙の品質に影響が現れる薬品とは異なる。これは、ハリアップACがDIP製造工程を循環しながら徐々に工程改善効果を発揮するためである。図10は、実機にて1ヶ月程度連続使用した結果であるが、DIPスラリーに対して400ppmの添加量でありながら、2つの脱

水工程で濾液へ脱落するパルプ繊維と灰分が減少し、灰分歩留り率として2倍近く上昇した。また添加を止めても数日間はD I P中の灰分が高い状態で維持できており、効果の持続性にも優れていることが確認できた。さらに長期使用によって、微細繊維の歩留り向上によるD I P生産効率の向上、抄紙系で添加するフレッシュな填料添加量の削減といった効果も確認できている。なお用水の循環フローによっては、インキ成分を歩留めることになり、フローテーターでの脱墨効率の低下（白色度の低下）が懸念されるが、これまでの使用実績においては問題になるほどの白色度の低下はみられていない。

なお薬品添加の際には、急激な灰分の上昇により、抄紙マシン側での制御の難しさといった問題が発生する可能性もあるが、実際に流れているD I Pスラリーの性状分析や、設備に適した添加位置および添加量の選定により、対応が可能と考えている。

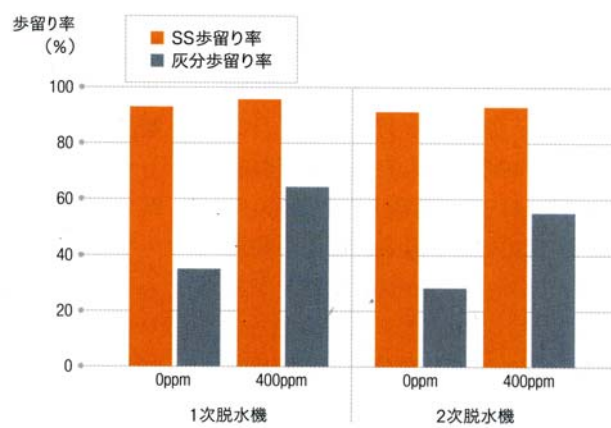


図 10 ハリアップACの連続使用結果 (1ヶ月間)

6. おわりに

「脱墨パルプ用填料歩留り向上剤：ハリアップAC」は、紙の品質向上を目的とする従来型の薬品の枠を超え、古紙の有効利用と製紙会社のゼロエミッション化に貢献する環境改善型薬品という位置付けにあると考えている。これは、「自然の恵みを暮らしに生かす」という弊社の理念とも合致しており、今後、さらなる性能向上と様々なD I Pへの展開を図っていく予定である。

参考文献

- 1) 日本製紙連合会, 紙・板紙統計年報, 1998年～2007年
- 2) 日本製紙連合会, <http://jpa.gr.jp/env/environment/waste/index.html>
- 3) 特開2003-293277
- 4) 矢野経済研究所, 紙パルプ産業白書, 2001年～2008年
- 5) 岩佐佳明, 藤原崇弘, 第70回紙パルプ研究発表会講演要旨集, 112 (2003)