「わが社の新製品」特集

古紙再生用脱墨剤 花王株式会社

高橋 広通

1. 背景

最近、地球環境保護といったグローバルな視点から古紙を再生利用しようという動きが積極的になってきた。それは、古紙の再生利用が省エネルギー、森林資源保護、紙原料の確保、あるいは都市ゴミ対策といったことと直接的、または、間接的に係わっており、地球生態系の維持にとって大変重要な技術だからである。

この古紙の再生利用には2つの方法がある。それは、古紙をパルパーと呼ばれる機械でパルプ化し、そのまま使用する方法と、パルプ化した後、印刷インキを除去して使用する方法とである。後者の処理を「脱墨」と呼び、地球環境保護という問題と相まって世界的にこの処理技術の重要性が急速に増してきた。

脱墨処理方法には、フロテーション法と洗浄法とがある。フロテーション法とは、パルプスラリー中に気泡を連続的に注入し、インキ粒子を気泡粒子に吸着させ、その凝集体をフロテーター液面上に濃縮させた後、系外に除去する方法である。一方、洗浄法とは、パルプスラリーを大量の水で希釈し濾過脱水するといった操作を繰り返すことによりインキ粒子を系外に除去する方法である。この両者を比較すると、フロテーション法の方が、①パルプの歩留りが良い。②用水使用量が少ない。③設備面積が少ない。④トータル薬品コストが低い。等の長所を有しており、現在はフロテーション法が全世界的に主流となりつつある。

図-1にフロテーション法概念図を示す。フロテーション法による古紙の脱墨処理では、最初にパルパーと呼ばれる機械で古紙をパルプ化する（パルピング）工程がある。通常、脱墨剤はこの工程で添加され、機械力によるセルロースからのインキ剥離を補助する働きが求め

られる。続いてフロテーション工程であるが、この工程ではセルロースから剥離したインキ粒子を系外へ安定的にかつ多量に除去するために、インキ粒子を気泡粒子に吸着させなければならない。インキ粒子が気泡粒子に効率良く吸着するためには、インキ粒子が気泡粒子と接触する前に直径10～30 μm の大きさの凝集体を形成しなければならない。このようにフロテーション法における脱墨剤は、パルピング工程では古紙からのインキ剥離、即ちインキの分散、フロテーション工程ではインキの凝集といった相反する機能を両立させる必要がある。

本稿では、脱墨工程を界面科学的につぶさに解明した結果に基づいて分子設計された、そして、分散と凝集といった相反する機能を併せ持った脱墨剤を紹介する。

2. 開発技術の内容

2.1 パルピング工程の界面科学

パルピング工程はインキを剥離する工程である。この工程でインキ剥離が不十分であると、所謂「ヒゲ状インキ」が多量に残存し、見栄えの悪い脱墨パルプしか得られない。この「ヒゲ状インキ」を低減するためには、機械力を更にかけてたり、アルカリ剤を多量に併用する手段が考えられるが、エネルギーコストやパルプ物性の点でマイナスに作用し、実際には脱墨剤にその効果が求められている。

インキ剥離という機能を界面科学的にみると、インキとセルロース界面への脱墨剤の浸透吸着（浸透速度）およびその界面張力の低下が必要となる。前者は脱墨剤の古紙への浸透性とパラレルな関係にあること、後者はインキの親水・疎水パラメーターに近以することができるということがいくつかの実験から明らかとなった。

Deinking Agent for Waste Paper

筆者紹介 HIROMICHI TAKAHASHI

Kao Corporation, Performance Chemical Research Laboratories

花王株式会社化学品研究所 主任研究員

筆者は界面科学が御専門で、第18回岩谷直治記念賞を授賞されている。趣味はドライブ。

本稿では多成分混合系である古紙の脱墨工程について、界面科学により解析できる現象の組合せであることを解り易く解説して頂いた。

図1 フロテーション法の概念図

2.2 フロテーション工程の界面科学

フロテーション工程は、図-1の概念図でもわかるように3つの粒子(インキ、セルロース、気泡)の間に4つの相互作用が関与している。それぞれの粒子の表面は負に帯電していることはわかっていたものの、これらの4つの相互作用とインキの除去性との間の関係については明確な理論構築がなされていなかった。

そこで、種々の実験を行い上記の関係を検討した結果、4つの相互作用力の間に次の関係があればフロテーション工程でインキを効率的に除去できることが判明した。

$$V_{r0} < V_{r1} < V_{r2} < V_{r3}$$

ここで、 V_{r0} 、 V_{r1} 、 V_{r2} 、 V_{r3} はそれぞれインキ-インキ間、インキ-気泡間、インキ-セルロース間、セルロース-気泡間の反発エネルギーである。

また、細かいインキ粒子が他のインキ粒子に吸着するか、または、セルロースに再付着するかという問題は、 V_{r2}/V_{r0} (これを脱墨性パラメーター、 K 値と設定した。)の大きさに帰することができ、この値が脱墨剤、あるいは脱墨システムの性能を占う指標となる。

一方、現行のフロテーション法に適するインキ粒子径には範囲があり、それは $10 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが種々の実験から明らかとなった。

2.3 脱墨剤の分子設計

脱墨工程に係わるこれらの基礎的な挙動解析から、

①パルピング工程において、親水性表面を有するセルロースと疎水性表面を有するインキとのそれぞれへの親

和性をコントロールする。

②フロテーション工程において、 K 値を大きくする。また、インキ粒子と気泡粒子との間の反発エネルギーを小さくする。

これらのことを念頭におき脱墨剤の分子設計を行った。具体的には、疎水性基を多くし、その長さに分布を持たせること、更に、その運動性なるべく抑えることを考えた。また、フロテーション工程においては、分子が広がってインキを捕集し易くなることも考慮にいった。その結果、DI-600Rに代表される脂肪酸誘導体が上記の要求特性を満足していることが判明した。

図2 未剥離インキ残存数とセルロースへの脱墨剤の浸透時間

注1) 浸透時間は、液温 25°C 、脱墨剤濃度 $0.02\text{wt}\%$ 水溶液を用いて $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ の新聞用紙片が完全に沈降するまでの時間である。

注2) 未剥離インキ残存指数は、脂肪酸を用いたときの未剥離インキ数を100として、それに対する相対値である。

図3 アマニ油-脱墨剤水溶液界面の界面張力
界面張力はスピニングドロップ法で求めた。

図4 脱墨性パラメーター、K値と白色度の相関性
白色度はハンター白色度である。

図5 各種脱墨剤を用いた時のインキ粒子と気泡粒子間の反発エネルギー

一般的脱墨剤として用いられている脂肪酸、高級アルコールアルキレンオキシサイド付加物および今回開発した弊社の脱墨剤を用いて、脱墨剤の古紙への浸透性と未剥離インキ数との関係を検討した。未剥離インキ数を未剥離インキ残存指数として結果を図-2に示す。弊社開発の脱墨剤-DI-600Rが古紙への浸透速度が大きく、未剥離インキ残存指数が最も小さく、インキ剥離能力に優れていることが判る。また、この3種類の脱墨剤を用い、新聞用オフセットインキの成分であるアマニ

油を用いて油-水界面の界面張力を求めた結果が図-3である。DI-600Rが最も優れた界面張力低下能力を有していることが判る。

一方、フロテーション処理直後の白色度と脱墨性パラメーターとの関係を図-4に示すが、K値を高く設計したDI-600Rが予想通りフロテーションでのインキ除去性に優れていた。

また、インキ粒子と気泡粒子間の電気二重層による反発エネルギー V_{r1} をヘテロ凝集理論より検討した。結果を図-5に示す。ここでもDI-600Rがインキと気泡との反発ポテンシャル障壁を最も低くしており、インキをより気泡に吸着させ易くしていると言える。

3. おわりに

上記の弊社開発脱墨剤は、脱墨工程を界面科学的に解析した結果設計されたものであるが、その際には、機械的特性（例えば、フロテーション時の気泡径、量、リテンションタイム）や溶液特性（pH、温度、溶存金属イオン等）等の変動因子をも考慮にいれている。したがって、大変スペクトルの広い脱墨剤である。

弊社開発の脱墨剤を用いることによる顕著な効果、つまり、脱墨パルプの高白色化、残インキの低減、生産性向上は製紙会社に於いて高く評価されている。既存の脱墨剤は古紙からインキを剥離することに重点をおいたものがほとんどであり、インキを系外に除去しきれていなかった。これに対して、弊社脱墨剤を用いることにより、バージンパルプの代替となる脱墨パルプが得られ、古紙の配合比率を増すことができた。これが高い御支持を頂いている理由と推測される。この脱墨剤を提供したことによって、初めて高品質で生産性の高い脱墨パルプを得ることができるようになり、その成果は北米、欧州、東南アジア、韓国、オセアニア等でも認められつつある。

今回紹介した脱墨剤は、このように最近の製紙技術に大きなインパクトを与え、その進歩に大きく貢献している。また、この脱墨剤により確立された古紙の再生利用技術は、単に一産業界に貢献したのみならず、地球環境保護にも大きく貢献している。