総 説

製 紙 工 業 の 泡 制 御

安 田 孝 司

伯東株式会社四日市研究所 (〒510 四日市市別名 6-6-9)

Foam Control in Paper Industry

Koji YASUDA

Hakuto Co., Ltd. (6-9, 6 chome, Betsumei, Yokkaichi-shi, 〒510)

The effect of foam, especially of entrained air in stock suspensions, has received considerable attention in the paper industry.

Air in stock has undesirable effects on both the operating efficiency of paper machines and the quality of the paper produced. Papermakers try to minimize foam generation by proper operation and mechanical means. However, complete avoidance of air entrainment is almost impossible, and antifoams have become indispensable processing aids for papermaking.

The purpose of this paper is to review the practical effects of foam on papermaking and to discuss the typical antifoams widely used in the paper industry.

1 は じ め に

紙パルプ工業は木材からパルプを製造するパルプ工業と、パルプから紙を製造する製紙工業からなっており、規模の大きな製紙工場ではパルプ、紙の一貫製造が行われているが、購入パルプを用いて紙製造のみを行っている工場も多い。

パルプ・紙製造工程は、ともに大量の水を媒体としてプロセスが進行するが、木材を出発原料としている関係上、リグニンや各種樹脂成分等の天然の起泡性物質が工程水中に存在し、特に製紙工程では、パルプ由来の起泡性物質の他に、必要な品質を紙に付与する目的で、サイズ剤、紙力剤、デンプン等の起泡性添加薬品が種々用いられるため、常に泡障害に悩まされやすい宿命を負っている。

製紙工程の泡は、操業効率の低下のみならず、紙品質にも重大な悪影響をもたらすため、泡制御対策は極めて重要な項目の一つとされており、原料、プロセス条件、装置面等、各方面にわたる努力が払われてはいるが、満足のゆく泡制御を行うためには、消泡剤は、なくてはならぬ薬剤になっている。

紙パルプ工業での消泡剤需要は、パルプ工程、製紙工程、排水工程等を合わせて、年間 2.5~3 万 t と推定され、全産業分野の中で、最も消泡剤需要が大きな産業であるが、中でも、製紙工程での需要が多く、紙パルプ工業全体の約半数を占めているものと推察される。

本稿では、製紙工程の泡障害と、その防止に用いられる消泡剤について、基本的な事柄をまとめてみた。

2 製紙工程の概要

パルプ工程から流送されるパルプあるいは購入パルプは、紙料調成工程において、必要な紙品質を得るための各種処理が施された後、抄紙機に送られる。主な処理としては、こう(叩)解と呼ばれる繊維長の調節や起毛化(フィブリル化)処理と、填料(タルク、クレー、炭酸カルシウム等)ならびに各種薬品(サイズ剤、紙力剤、染料、デンプン、硫酸バンド等)の配合があげられる。

Fig.-1 に、洋紙製造に最も広く用いられている長網抄紙機の概略図を示した。調成処理後の紙料はストックインレットと称される流出装置から走行ワイヤー上に 0.4~1 % 濃度で噴出され、走行中に汙過、脱水されて湿紙が形成される。この部分はワイヤーパートと称され、Fig.-1 の長網型式以外に、二枚ワイヤーを用いて両面脱水するツインワイヤー形式や、板紙製造に用いられる円網型式等、種々の型式がある。ワイヤーパートを出た湿紙は、その後、プレスパートでの搾水処理とドライパートでの乾燥処理を経て製品化される。

ワイヤーパートで汙過された水(白水と称する)の大部分は、白水ピットに集められた後、調成工程からの濃厚紙料の希釈用に循環使用される。この白水循環系は一次白水循環系と呼ばれ、製紙工程の泡障害の多くは、この循環系における白水の中への空気抱き込みによっても

Fig.-1 Paper machine (Fourdriner type)

たらされる。

製紙工程の泡障害は、年々深刻化しているが、その主な理由としては以下の諸点があげられる。

- 1) 用排水対策としてのクローズド化推進による白水系内での起泡性物質の濃縮。
- 2) 古紙利用の拡大に伴う短繊維分の増加による脱気阻害、及び起泡性脱墨剤の製紙工程への持ち込み。
- 3) 抄紙機の高速化に伴う白水中への空気混入機会の増大。
- 4) 紙品質向上要求の対応として、各種起泡性薬品の多様化と多添加傾向。
- 5) 製紙メーカー側の泡障害に対する認識の高まり。

3 製紙工程における各種泡障害

泡には、表面に集まったもの（泡沫）と、水中に分散して存在するもの（気泡）があり、いずれの泡も問題となるが、特に紙料スラリー中に取り込まれた気泡は、目に見えないためしばしば見過ごされがちで、知らず知らずのうちに操業性、品質両面での悪影響を及ぼすことが多い。

Table-1 に製紙工程で経験される主な泡障害の例を

Table-1 Adverse effects of foam on papermaking.

1. Foam spots and pinholes
2. Poor sheet formation
3. Lower smoothness, sheet strength and bulk density
4. Deposit problems
—production loss by wet breaks
—spots, specs and holes in paper sheet
5. Retarded drainage on paper machine wire
—decreased machine speed or increased steam usage
6. Pressure pulsations in machine approach-flow system
—Short-time basis weight variations

列挙したが、大部分は紙料スラリー中に取り込まれた気泡によってもたらされる障害である。

気泡は、フローテーション法として固型分離に利用されていることから理解されるように、紙料中の繊維や固型物に付着する性質があり、特にサイズ剤や樹脂等の疎水性物質が存在する固体表面に強く付着する傾向を有する¹⁾。

繊維に付着した気泡は、他の繊維との橋かけを行うことによって繊維同士を凝集させ、しかも付着した気泡量の差によって、繊維凝集物間に見掛け比重の差を生じさせるため、紙料スラリー中に繊維の濃淡が生じ、その結果、紙シートの均一性、すなわち地合が著しく損なわれることになる。極端な場合は、繊維が分離浮上して浮種と呼ばれる現象が生じ、製造不能となる場合もある。Fig.-2 に、気泡による繊維の分散不良と浮種現象の様子を示した。

気泡は、白水中の微細繊維、填料、樹脂粒子等の微細粒子にも付着しやすく、これらを捕そく（捉）して浮上することにより液表面で濃縮・集塊化する作用がある。生成した集塊化物（デポジット）が紙料スラリー中に混入すると、紙シートにはん（斑）点や穴あきが発生したり、紙切れが引き起こされる。

また、紙料スラリー中に気泡が含まれると、その量に応じて抄紙機ワイヤーでの汙過・脱水性が低下し、その結果、抄紙機のスピードダウンを余儀なくされたり、ドライパートでの乾燥用スチームコストの増大をもたらすことがよく知られている^{2)~4)}。これは Fig.-3 に示すように、繊維に強く付着した気泡が、水の通り道を閉塞したり、円滑な流れを妨害するためである。

Fig.-4 は、紙料スラリー中気泡がシート形成と成紙特性に及ぼす影響に関する実験データ例⁵⁾であり、わずかな気泡の存在によって、品質や、スラリーの汙過特性が大きく低下することが示されている。

4 泡の生成要因

泡が生成するためには、まず、空気が液中に取り込ま

Fig.-2 Effect of entrained air on fiber suspension.

Fig.-3 Effect of entrained air on drainage.

れる必要があるが、製紙工程では、ワイヤーパートにおける汜過、脱水時の混入を始め、紙料スラリーや白水移送時の乱流、滝落としによる混入、紙料調成時の過度のかくはんによる混入等、空気混入機会は常に存在する。

このようにして取り込まれた空気、すなわち泡は、熱力学的に不安定な系であり、本来ならば直ちに脱気と破泡がなされるわけであるが、製紙工程では、紙料スラリーや白水中に泡安定化をなす多種類の物質が含まれているため、脱気不良や表面泡の蓄積が生じる。

Fig.-4 Effect of air content on sheet formation and paper properties (groundwood suspension, handsheet machine)

泡安定化に寄与する物質としては、一般に、親水性の界面活性物質が最もよく知られており、製紙工程では、パルプに由来する脂肪酸・樹脂酸の化合物、リグニン、古紙処理工程からの残留脱墨剤、各種添加物由来の界面活性剤（例えば、エマルジョン型サイズ剤に用いられている乳化剤）が例としてあげられる。界面活性物質は、液中に空気が混入されると、直ちにその気液界面に配向し、泡を安定化するとともに、界面張力の低下作用によって、気泡の微細化を容易にする。

製紙工程で重要な、別のタイプの泡安定化物質は、気液界面に吸着して強固な保護層あるいは保護膜を形成するタイプのものであり、これには、部分的に疎水性を有する微細固体のものと、水溶性の高分子タイプのものがある。前者の例としては、サイズ剤、硫酸バンドから生成するアルミナ析出物、填料、微細繊維、樹脂粒子、古紙処理工程からの残インキ成分等があげられる。後者の例としては、紙力増強剤、デンプン、古紙・損紙由来のポパール、カゼイン等があげられる。

種々の泡安定化物質によって微細な状態で分散安定化されると、気泡の上昇速度は直径の 2 乗に比例するため著しく脱気性に乏しくなり、また、液表面に到達後、安定な泡沫が形成されることになる。

製紙工程では、先に述べたように、種々の泡安定化物質が共存し、しかも個々のシステムごとに状況が大きく異なるため、その泡制御には多面的なアプローチが必要である。

5 製紙工程の泡制御と消泡剤

5.1 泡制御の基本

泡制御を行う場合、まず最初に払うべき努力は、空気を取り込みと気泡の細分化を最小限にするための、プロセスの改善である。例えば、紙料スラリーや白水の滝落としをなくしたり、流れを円滑にして乱流をできるだけ少なくしたり、過度のかくはんを避けるといった点があげられる。次に、泡の安定化に寄与する各種物質を製紙工程に持ち込ませないようにするためのパルプ原料の洗浄強化や、添加薬品のチェックも重要である。さらに、泡安定化物質が白水循環系で濃縮されないように、ワイヤーパートでのシート中への定着を高めること、すなわち一過歩止まり向上対策も重要な泡対策の一つとなる。この他、同じ抄紙機でも、白水 pH や温度が変化すると、発泡性が大きく変化することがしばしば経験されることから、可能な範囲でこれらの条件を変化させ、低発泡条件を見いだす努力も必要である。Fig.-5 は、某新聞用紙抄紙機の白水についてその pH を硫酸もしくはカセイソーダで変化させ、Fig.-6 で示した循環式発泡試験器を用いて発泡性の変化を調べた例である⁶⁾。

上記の様な基本的な対策を講じて、実際には、泡の生成、特に障害をもたらしやすい紙料スラリー中の気泡をなくすことには限界があるため、物理的あるいは化学的方法による脱気処理が必要となる。物理的方法とは、デキュレーターシステムに代表される真空脱気装置の設置であり、一方、化学的方法とは、消泡剤の適用を意味する。

消泡剤は、製造条件や装置等の変更を伴うことなく、容易に泡問題解決の目的を達成することができるため、今日では、なくてはならぬ製紙工程用添加剤の一つに位

Fig.-5 Effect of pH on foaming of white water from a newsprint paper machine.

Fig.-6 Recirculator test apparatus.

置つけられている。

5.2 消泡剤の作用性

現在市販されている消泡剤の大部分は、あらかじめ、対象とする液に加えておいて、その液の発泡を抑制する、いわゆる抑泡剤であり、「消泡剤」という言葉のイメージから連想されるような、泡の上からふりかけて表面の泡を消す薬剤ではないことに注意する必要がある。

消泡剤は、かくはん、乱流、その他の理由によって液中に取り込まれた気泡の微細化を防止するか、もしくは気泡間の合一を促進してより大きな気泡にせしめ、それによって液表面への浮上速度を早める作用（脱気作用）を有し、さらに、その気泡が液表面に到達後、短命な泡沫形成に導くことにより、結果的に、気泡と泡沫の両者を制御する。

消泡剤の作用機構については、これまで種々の説^{7)~13)}が出ているが、実際のところ不明な点が多く、消泡剤開

Air entrainment

Fig.-7 Conceptual action mechanism of antifoam.

発にとって大きな支障になっている。これは、用いられる消泡活性分の種類や配合形態が多岐にわたる上に、泡の生成要因自身も多岐にわたっていることによるものであろう。

作用機構の詳細は不明としても、基本的には、界面活性剤等の泡安定化物質によって安定化されているか、もしくは安定化されようとしている泡の気液界面に消泡剤活性分が吸着し、それによって、泡安定化物質の配列が乱れたり置換する結果、気液界面が不安定化し、気泡間の合一や気泡の微細化防止、あるいは表面泡の消失がもたらされるものと考えられる。

Fig.-7 に、消泡剤の作用性を概念的に示した。

5・3 製紙工程用消泡剤の種類と特徴

製紙工程用消泡剤の消泡活性分として用いられる化合物の例を Table-2 に示した。

消泡活性分には、固体状のものと液体状のものがあるが、いずれも比較的水溶性の大きな界面活性物質であるという共通点を有する。

市販消泡剤の多くは、必要な消泡特性や製品物性を付

与することを目的として、種々の工夫が施されており、例えば、

- 1) 効果面での相乗性を付与するための消泡活性分の複数配合。
- 2) 消泡活性分の分散媒あるいはキャリアーとしての、水や鉱物油の配合。
- 3) 液中気泡に対する作用性を高め、かつ紙製品にオイルスポットが発生するのを防止するための、乳化剤や拡張剤の配合。

等が行われることが多い。

現在、製紙工程用消泡剤として、最も多く用いられているタイプのものは、高級アルコール系エマルジョン消泡剤とポリグリコール系消泡剤であり、かつて広く用いられていたシリコンエマルジョン系消泡剤の使用は少なくなっているのが実情である。

上記の代表的な 2 つのタイプの消泡剤について、以下に概説する。

5・3・1 高級アルコール系エマルジョン消泡剤

高級アルコール系エマルジョン消泡剤は、主活性分として、一般に炭素数 18 以上の常温で固体の合成もしくは天然アルコールが用いられ、これを O/W エマルジョンにして製品化されている。場合により、脂肪酸エステルや脂肪酸等が配合されることもある。

このタイプは、活性分が疎水性の固体粒子であるため、紙中への水の浸透防止目的で内添されるサイズ剤の効果を阻害することが少ないこと、及び、オイルスポット発生危険も少ないことから、広範囲の紙種に使用されている。

欠点としては、発泡液の温度が活性分の融点に近づくにつれ、効果が大きく減退することがあげられ、特に 50℃ 以上になるとその傾向が顕著に現れる。従って、白水のクローズド化やその他の理由で白水の高温化が進行している抄紙機では、使用量が増加しやすくなる。この理由は、恐らく、活性分の軟化溶解に伴い消泡活性粒子

Table-2 Typical active ingredients used for paper-making antifoams.

Classifications	Examples
Fatty derivatives	Fatty alcohols
	Fatty acids
	Fatty esters
	Fatty amides
	Metal soaps
Polyglycol derivatives (EO/PO derivatives)	Fatty alcohol polyglycol ethers
	Fatty acid polyglycol esters
Others	Silicone oil
	Hydrophobic silica

子の微細化が急速に進み、必要な粒径が確保されなくなるためか、あるいは、高級アルコール分子の集合状態が変化するためと思われる。

他の欠点としては、高発泡システム、特にサイズ剤等の微細固体によって安定化されている泡に対しては十分な効果が得られにくいことがあげられる。これは、活性分が固体粒子であるため、上記の様な泡については、作用すべき泡の気液界面に侵入しにくいことが主な理由と思われる。

5・3・2 ポリグリコール系消泡剤

ポリグリコール系消泡剤は、消泡活性分としてポリグリコール誘導体を用い、必要に応じ、乳化剤を配合したり、鉱油等に溶解した配合をとることもある。

活性分であるポリグリコール誘導体は、疎水基である高級アルコール基や高級脂肪酸基にアルキレンオキシド（エチレンオキシド、プロピレンオキシド）を付加させた、比較的低 HLB の非イオン界面活性剤の一種である。

ポリグリコール誘導体は、構造中の官能基の種類やエチレンオキシド（親水基）とプロピレンオキシド（疎水基）の付加モル数と付加比率を自由に变化させることができるため、発泡液の特性に応じた幅広い分子設計が可能である。

このタイプは、気液界面への配向力が強いいため、液中に空気を取り込まれる段階で気泡の気液界面に迅速に吸着、配向し、気泡の微細化を防止する作用が顕著である。先程の高級アルコール系エマルジョン消泡剤が、どちらかと言えば、すでに存在する気泡の合一を促進する作用すなわち脱気作用に優れるのに対し、ポリグリコール系消泡剤の場合は、起泡性の界面活性剤やその他の泡安定化物質が気液界面を取り囲む前に吸着し、安定な泡が形成されないようにする作用に優れるように思われる。

ポリグリコール系消泡剤は、適切な選択がなされれば、高発泡システムに対しても強力な抑泡作用を有し、広範囲の紙種に利用されているが、サイズ剤の効果を阻害しやすいという最大の欠点を有するため、添加量管理は厳密に行う必要がある。ポリグリコール系消泡剤によるサイズ効果阻害作用のメカニズムはよくわかっていないが、強い界面活性力を有するタイプの消泡剤であることから、これがサイズ剤粒子表面を覆って、そのはっ水性を低下させるためと考えられる。

他の欠点としては、消泡特性が液温によって影響されやすいことがあげられる。これは、ポリグリコール誘導体中の親水基であるエチレンオキシドの親水性が、低温では高まり、高温では低下することによるもので、その結果、HLB が変化し、消泡剤としての界面化学特性が変化したり、発泡液中での乳化分散性に変化が生じるため

である。このため、白水温度の年変化が大きな抄紙機では、消泡剤使用量の季節的変動が生じやすくなる。

6 おわりに

以上、製紙工業の泡障害と、その制御に用いられる消泡剤について概説した。

製紙工程で生じる泡、特に紙料スラリー中の気泡が操業性と品質にとって、いかに有害であるかについての認識は、確実に高まってきており、そのため、最近では、紙料スラリー中気泡量の測定技術やその応用例に関する報文^{14)~18)}も多くなってきている。

製紙工程の泡問題が増加傾向にある今、制御手段としてのより有効な消泡剤が求められ続けることは明らかであるが、発泡現象と消泡現象に関する理論的説明が不十分な現在、消泡剤の開発、改良には多分に経験的なものが支配していることは否定できない。

乳化和発泡、乳化破壊と消泡は、分散系は異なっても本質的には共通の現象としてとらえることができることから、これらのすり合わせをより詳細に行うことにより消泡理論の体系化が促進され、ひいては、より系統的な消泡剤開発ならびに改良研究が可能になるものと思われる。

(平成 5 年 (1993 年) 4 月 23 日受理)

文 献

- 1) G. Gavelin, *Pulp Paper Mag. Can.*, 55 (1), 1 (1954)
- 2) O.W. May, S.J. Buckman, *Tappi J.*, 58 (2), 90 (1975)
- 3) K.D. Kurtz, 1981 Engineering Conference Proceedings, TAPPI PRESS Atlanta, p. 191
- 4) O. W. May, *Southern Pulp & Paper Mfr.*, 30 (9), 72 (1967)
- 5) W. Brecht, U. Kirchner, *Wochbl. Papierfabrik.*, 87 (8), 295 (1959)
- 6) 安田孝司, 紙パルプ技術タイムズ, 31 (5), 35 (1988)
- 7) R.D. Kulkarni, E.D. Goddard, B. Kanner, *Ind. & Eng. Fund.*, 16, 472 (1977)
- 8) S. Ross, *Chem. Eng. Progress*, 63 (9), 41 (1967)
- 9) R.F. Pattie, *J. Soc. Chem. Ind.*, 69, (1950)
- 10) 佐々木恒孝, 工化, 8 (11) (1955)
- 11) J.V. Robinson, W.W. Woods, *J. Soc. Chem. Ind.*, 67, 361 (1948)
- 12) K. Robert, R. Osterlund, D. Axberg, *J. Coll. & Interface Sci.*, 55, 563 (1976)
- 13) R.C. Montani, F.J. Boylan, Paper Pres at TAPPI Ann. Meeting (1980)
- 14) M.D. Woodworth, *Tappi J.*, 73 (11), 135 (1990)
- 15) M. Ajersch, R. Pelton, A. Chan, *Tappi J.*, 75 (2), 125 (1992)
- 16) E.R. Schlz, W.E. Scott, *Tappi J.*, 76 (2), 147 (1993)
- 17) T. Pietikäinen, *Tappi J.*, 75 (11), 185 (1992)
- 18) S. J. Dougherty, *Tappi J.*, 72 (1), 50 (1989)