環境にやさしい脱墨剤の開発*

ライオン株式会社 化学品研究所 ○山崎 敦, 吉田浩介, 金谷昭範, 角井寿雄

Development of Environmentally Friendly Deinking Agent

○Atsushi Yamasaki, Kousuke Yoshida, Akinori Kanetani and Toshio Kakui
Chemicals Research Laboratories, Lion Corporation

山崎 敦

Waste paper recycling has been developed for the protection of the environment around the world. The deinking agent plays one of the most important roles in the deinking process for waste paper recycling. However, the environmental safety of the deinking agent has not been discussed until now, and the biodegradability of the currently used deinking agent is not good. Recently, the safety of the chemical ingredients has received worldwide attention based on environmental and human concerns. Using the raw material derived from plants, a new deinking agent that is environmentally acceptable was developed by engineering the molecular structure and molecular weight. The deinking agent showed an environmental safety equal to that of soap. The deinking performance was also much better than the conventional deinking agent; especially, it had an excellent pulp yield.

分類：W₃ 脱墨剤, X₄ 排水

1. はじめに

地球環境保護のために古紙リサイクルは、世界的規模で進められている。国内の古紙利用率はリサイクル60（2005年60%）を目標としており、既に2002年には59.6%に到達している¹⁾。これは、社会の環境意識の高まりが、古紙回収システムの整備や古紙再生技術の向上に繋がったものである。このような背景から我々は、古紙再生薬剤として脱墨剤の開発を行うと同時にOA古紙の脱墨²⁾、雑誌古紙の脱墨³⁾、劣化古紙の脱墨⁴⁾などの提案を行ってきた。しかし、これまで脱墨剤の開発はその性能向上に重点が置かれ、それ自体の環境安全性について議論されることは少なかった。

化学物質を取り巻く環境は、2001年に「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律（化管法）」に基づきPRTR制度が導入され、2003年5月には「化学物質の審査及び製造などの規制に関する法律（化審法）」の改正法が公布された。これらは化学物質の自主的管理のさらなる強化と人だけでなく生態系や環境への影響評価の強化を目的とする。また、国際的には1992年より高生産量化学物質（HPV）の総合安全管理プログラムが開始されており、2008年には化学物質の危険有害性に関する分類と表示の国際的な整合性を図るためGHS（Globally Harmonization System for classification and labeling chemicals）が各国で導入される計画である。さらに、EUでは2003年5月に新化学品規則案（REACH：Registration, Evaluation and Authorisation of Chemi-

*平成15年度年次大会講演（講演No.D15）

cals) が公表され、事業者の自主的なリスク評価管理が求められている。つまり、人および環境に対して安全・安心な化学物質の開発・使用がグローバルな課題となっている。そこで我々は、今までの脱墨剤を見直し、環境にやさしい脱墨剤「エコパワー」を開発した。今回はそれらの環境安全性と脱墨剤としての基本性能について報告する。

2. 脱墨剤の役割と変遷

古紙再生技術として、世界的に主流となった浮選（フローテーション）法概念図を図1に示す。界面活性剤である脱墨剤はインキ剥離工程であるパルパーに添加され、パルプ繊維からのインキ剥離を助ける。そして、インキ捕集工程ではフローテータ内の遊離インキを凝集し適度な泡に吸着させて除去する役割がある。このように浮選法における脱墨剤は、インキ剥離工程ではインキの剥離・分散、そしてインキ捕集工程ではインキの凝集といった相反する機能が求められる。

表1に脱墨業界の環境の変化と脱墨剤の変遷と特徴について示した。浮選法以前の脱墨方法である洗浄（連

続ろ過脱水）法には、汎用ノニオンが使用された。浮選法の脱墨では、インキ捕集性の良好な脂肪酸タイプの脱墨剤が使用された。しかし、'80年代頃から原料古紙の印刷方式は、インキを剥離しやすい凸版印刷から、インキ剥離が難しいオフセット印刷へ移行した。オフセットインキは、凸版インキに比べて、インキ中の樹脂成分が多く、熱などによって劣化し、インキがより強固に付着するため剥離が困難となる⁴⁾⁵⁾。そこで、脱墨剤は凝集力の強い脂肪酸からインキ剥離性が優れた油脂誘導体やより剥離性の良好な高級アルコール系脱墨剤に移行してきた⁵⁾。最近では、装置の高機械力化によるインキの微細化や脱墨工程中の白水の再利用などによる泡トラブルなど各製紙会社の個々の課題に対応した配合系（ハイブリットタイプ）が主流となっている。

3. 環境にやさしい脱墨剤の開発

次に、これら脱墨剤の環境（人、生態系、地球環境）に与える影響について考察した。脱墨剤は人に直接触れることはほとんどないので、人体への影響は無視で

図1 浮選（フローテーション）法による脱墨剤の役割

表1 脱墨業界の環境の変化と脱墨剤の変遷と特徴

年代	市場環境		脱墨工程 要求品質	脱墨剤	脱墨性能		作業性	
	インキ	脱墨方法		種 類	剥離性	捕集性	ハンドリング	
'70	凸版インキ オフセット インキ	洗浄法	高白色度	汎用ノニオン	○	△	◎	
'80		浮選法		未剥離 インキ低減	脂肪酸	△	◎	×
			脂肪酸誘導体		△	○	◎	
'90			白水の 再利用	インキ 微細化抑制	油脂誘導体	○	○	◎
					高級アルコール誘導体	◎	◎	◎
'00					ハイブリットタイプ	◎	◎	◎

きる。工場廃水による生態系や地球環境への影響が考えられるが、製紙会社では廃水処理設備により廃水を浄化して河川などに放流するため、脱墨剤による水質汚染などの危険はないと思われる。しかしながら、今後さまざまな法律や政策による規制により、薬剤の使用・管理の制約が大きくなることは避けられない。また、レスポンシブルケアの考え方からも、より環境に良いものが必要となる。そこで、脱墨剤の環境安全性の指標として、“生分解性”（活性汚泥などを用いた廃水処理設備での微生物による化学物質の分解のし易さ）と“魚毒性”（廃水処理設備で分解されずに河川に放流された際の魚に与える悪影響）に着目した。これまでの脱墨剤の構造の模式図と環境安全性を表2に示した。良好な環境安全性を示すものは、脂肪酸のみであった。近年、主流となってきた脱墨剤は脂肪酸、油脂、高級アルコールにEO（エチレンオキシド）やPO（プロピレンオキシド）を多量に付加したノニオン活性剤である。石油系合成原料であるEO、PO部分の高付加部分は一般的に魚毒性は良好なものの、生分解性が悪い。そこで、我々は植物由来の原料を用いて、活性剤の分子構造、EO（親水基）とPO（疎

水基）の付加量の最適化などの検討を行った結果、生分解性が良好な脱墨剤「エコパワー」を開発した。図2の生分解性結果から、開発品は生分解度80%と良好な結果を示した。さらに、開発品は魚毒性も良好であった。

図2 生分解性

測定条件

試験濃度：50 mg/L，活性汚泥：30 mg/L
(都市下水返送汚泥)

表2 各種脱墨剤の構造と環境安全性

脱墨剤	構 造	環境安全性	
		生分解性 ^{※1)}	魚毒性 ^{※2)}
汎用ノニオン		○	△
脂肪酸 (アニオン活性剤)		○	○
脂肪酸誘導体 (ノニオン活性剤)		△	○
油脂誘導体 (ノニオン活性剤)		△	○
高級アルコール誘導体 (ノニオン活性剤)		△	○
低環境負荷型脱墨剤 「エコパワー」		○	○

※1) 生分解性：OECD テストガイドライン 301 C（修正 MITI 試験）。

生分解度（%）＝{BOD（生物化学的酸素消費量）/TOD（総酸素消費量）}×100

○：生分解度≥60%，△：40%≤生分解度<60%，×：生分解度<40%

※2) 魚 毒 性：工場排水試験法 JIS K 0102（魚類急性毒性試験）

○：LC₅₀≥10 mg/L，△：1 mg/L≤LC₅₀<10 mg/L，×：LC₅₀<1 mg/L

図 3 脱墨評価のラボフロー

4. ラボスケールでの脱墨性能の評価

4.1 ラボ評価条件

開発した低環境負荷型脱墨剤「エコパワー」と弊社既存高級アルコール系脱墨剤を用いて、製紙会社の条件に準拠し、ラボスケールでの脱墨性能を比較検討した。評価のフローを図3に示す。脱墨剤と水酸化ナトリウムを添加して、市中回収した古紙をパルパー(TAPPI 標準機)にてパルプ濃度4%で10分間離解した。遠心機により濃度15%まで脱水し、過酸化水素水、水酸化ナトリウムおよび珪酸ナトリウムを添加して50℃の恒温槽で2時間漂白白熟成した。漂白後、パルプを5%に希釈し、4Lのデンパー型のラボフローテーターを用いて、パルプ濃度1%で10分間浮選を行った。

4.2 ラボ評価結果

4.2.1 インキ剥離性

インキ剥離性とは、離解(パルパー)工程において

脱墨剤がパルプ繊維からインキを剥離した度合いを示す。インキ剥離性の評価として、離解後のパルプスラリーから剥離した遊離インキを完全に洗浄除去し、TAPPI 標準抄紙機にて作成した「完全洗浄シート」の白色度と未剥離インキ面積率を測定した。図4と図5の結果から、開発品は既存品と同等のインキ剥離性を示した。

4.2.2 インキ捕集性

インキ捕集性は、浮選(フローテーション)後のパルプスラリーをTAPPI 標準抄紙機で作成したシートの白色度および残インキ面積率で評価した。図6と図7に結果を示すように、既存の高級アルコール系脱墨剤と同じインキ捕集性を示した。

4.2.3 操業性

安定した操業をするためには、浮選(フローテーション)時に適度な発泡性が要求される。浮選時1分後のフローテータ上部の発泡性を図8に示す。開発品は、既存品と比べて過剰発泡や極度の泡低下など見られず、

図 4 離解後完全洗浄シートの白色度

図 6 浮選後シートの白色度

図 5 離解後完全洗浄シートの残インキ面積率

図 7 浮選後シートの残インキ面積率

図 8 浮選（フローテーション）1 分後の発泡性の様子

図 9 フロス率

フロス率 (%) = 泡量 / パルプスラリー量 × 100

操業性に問題はなかった。パルプ歩留りの指標となる浮選時にかき取った 10 分間のフロス重量から算出したフロス率を図 9 に示す。開発品のフロス率は、1 割低下し、パルプ歩留りの向上が示唆された。

5. パイロットスケールでの脱墨性能の評価

5.1 パイロット評価条件

実機を想定した脱墨性能を確認するため、(株)アイ・エイチ・アイ・フォイトペーパーテクノロジー製紙研究所にご協力頂き、ラボ装置の約 1,000 倍スケールのパイロット機を用いて性能評価を行った。脱墨評価のパイロットフローを、図 10 に示す。夏場の倉庫内にて約 1 ヶ月保存し強制的に劣化させた古紙を用いて、低濃度パルパーにてパッチ離解（6 %）し、MF スクリーン（0.2 mm）にて粗選した。離解パルプスラリ

図 10 脱墨評価のパイロットフロー

図 11 離解後完全洗浄シートの白色度

図 12 浮選後シートの白色度

ーを濃度 30% まで脱水し、アルカリ薬剤、漂白薬剤および脱墨剤を添加して高濃度ミキサーとディスパーにて薬品を混合し、2 時間漂白熟成を行った。3% に希釈後、濃度 1% に調整したパルプスラリーを MT フローテータを用いて浮選処理した。なお、用水の再利用を行っている実機ラインを考慮に入れ、浮選工程後の洗浄（ドラムシックナー）処理時のろ過脱水白水を浮選時の希釈水として循環使用する連続運転を行った。

5.2 パイロット評価結果

5.2.1 インキ剥離性および捕集性

ラボ評価と同様に白色度により、インキ剥離性を離解後の完全洗浄シートで評価し、インキの捕集性を浮選後シートで評価した。評価結果を、図 11 と図 12 に示す。開発品は既存の高級アルコール系脱墨剤と同等のインキ剥離性と捕集性を示した。また、浮選後シートのマイクロスコープ写真（1,000 倍）を図 13 に示すように、既存品と同様のインキ除去性であった。

図 13 浮選後シートマイクロスコープ写真（1,000 倍）

図 14 浮選（フローテーション）時の発泡性の様子

図 15 フロス率

図 16 パルプ歩留り率

5.2.2 操 業 性

浮選時の発泡状態の写真を図 14 に示す。発泡性や泡切れ性など操業において、開発品は全く問題なかった。また、4.2.3 のラボ結果より開発品の歩留り向上を確認するため、浮選処理したパルプスラリー量とフローテータから排出されたフロス量からフロス率を算出した。結果を図 15 に示す。ラボ評価と同じように開発品のフロス率は低下した。更に、フロス率とその濃度から算出したパルプ歩留り率を図 16 に示すように、開発品はパルプ歩留り率が 2 ポイント以上向上した。以上の結果から、少ないフロス量で捕集性を維持できることは、開発品はインキ凝集性が良好で高歩留り性であることが分かった。

6. ま と め

薬剤サプライヤーとして、人及び環境に対して安全・安心な化学物質を提供したいという考えから、従来の脱墨剤を環境安全性（生分解性、魚毒性）の点から見直し、石鹼と同様に「環境にやさしい脱墨剤」を開発した。その新規脱墨剤は、ラボスケールおよびパイロットスケールの脱墨性能評価で現在主流となっている高級アルコール系脱墨剤と同等以上の性能を示し、パルプの歩留り向上に優れていることがわかった。

参 考 文 献

- 1) 紙パルプ産業と環境 2003 (株紙業タイムス社)
- 2) 正水孝二ら：紙パ技協誌 50 (10) 1384 (1996)
- 3) 江川純太ら：紙パ技協誌 54 (4) 438 (2000)
- 4) 迎文彦：紙パ技協誌 56 (4) 453 (2002)
- 5) 正水孝二ら：紙パ技協誌 49 (9) 1310 (1995)