古紙及び脱墨パルプ中のカーボンの簡易測定

北越製紙㈱ 矢田明宏*, 中村益吉**, 山崎敏夫**

A New Simplified Method for the Determination of Carbon in Waste Paper and Deinked Pulp

Akihiro Yada, Masukichi Nakamura** and Toshio Yamazaki***

Hokuetsu Paper Mills Co., Ltd.

The Quantitative analysis of carbon derived from black printing ink in waste paper or deinked pulp has been made by microscopic measurements of its numbers and dimensions in a hand sheet pulp.

However, this method has several disadvantages; the contents of carbon thus determined contain some non-carbon dirt, and this must be carried out on the pulp sheets and is usually accompanied by some observational errors.

In order to solve these disadvantages, a new determination method, what is called, wet decomposition method has been developed.

The principle of this method is as follows.

- (1) Dissolve materials except carbon in waste paper or deinked pulp by wet oxidation, and filter off dissolved materials.
- (2) The collected residue consisting mainly of carbon is washed, dried and measured for its blackness with an optical densitometer.

A constant ratio has been observed between the carbon contents and the blackness density for the residue.

Therefore, the carbon contents can be determined by measuring the density of blackness.

Decomposition of non-carbon materials containing wood cellulose, lignin and others is done with a boiling concentrated nitric acid and perchloric acid for about one and half hour in a Kjeldahl flask.

In this study, the carbon contents were compared on the samples before and after deinking waste news by the floatation method.

By means of employing both the new and the conventional method, carbon and other non-carbon dirt in deinking pulp can be determined separately.

This method, however, can not be applied for waste paper with the high content in ash because of their ash weight exceeding those of carbon in waste paper or deinked pulp.

Therefore, the new method is suitable for samples with the low content in ash and applicable only for printed papers with black ink such as newspaper.

まえがき

古紙及び脱墨パルプ中に含まれているカーボン量の測定は、一般に試料を離解後手抄し、きょう雑物測定

装置を用いて拡大鏡で行われている。筆者等は特別の装置と抄紙工程を必要とせず、且つきょう雑物を含まないカーボンのみを短時間で測定することを目的として研究を行った。従来の方法はきょう雑物測定図表と

* 市川工場 (Ichikawa Mill)

** 研究所 (Central Research Laboratory)

の比較計測であるため測定者の主観が入り易く、測定誤差の大きな傾向がある上に、カーボン以外のきょう雑物も算入される恐れがある。

各種製品中に含まれているカーボン量を測定することは紙パルプ以外の分野では以前から行われていることである。例えば、鉄鋼中の遊離炭素の定量¹⁾、ゴム中のカーボンブラックの定量²⁾、混合顔料中のカーボンブラックの鑑識³⁾等がある。これらはカーボンの持つ化学的な安定性を利用してカーボン以外の物質を溶解除去し、残渣として分離されたカーボンを燃焼して発生するカーボン酸化物を定量するか、又は燃焼による重量減を測定することをその原理としている。

カーボン以外の物質の溶解法は対象とするものによって異なるが、筆者等は硝酸－過塩素酸法⁴⁾を選んだ。この溶解法は分解時間が短かく沈殿物を生じない特徴をもつためである。しかし、この処理によりカーボンが化学的構造的に変化しないのか、分解不能物を除くカーボン以外の物質が完全に溶解するのか等の疑問は残る。事実分解残渣の顕微鏡観察によれば凝集が認められる。残渣中のカーボン定量法として燃焼による生成ガスの定量も考えられるが、微量であること、カーボン以外の有機物存在の可能性、専用装置を要し、その取扱に熟練を要すること等が難点である。燃焼による重量減を利用する方法は、灰分の少ない新聞紙であっても1～2%の灰分を含有し、また印刷インキ中にも若干量の無機物を含むため、カーボン量に比べ分解不能物が多く更に汙材自体にも考慮を要とし、これらのしゃく熱減量等を考慮するならば測定誤差は相当に大きなものと想像される。特に古紙の如きその成分が未知で、品質のパラツキの大きな試料に対しては適用し難いものとする。

筆者等は分解残渣を以下述べる方法をもって汙紙上に集め、カーボンによる黒色度の濃淡を色差計を使ってその明度(Lab系におけるL値)をもって比較する方法を考案した。

1. 測定法

試料約1.5g(気乾)を採取し、ケルダールフラスコ中で濃硝酸25mlと30分間沸騰させ、冷後60%濃度の過塩素酸を15ml加えて1時間沸騰し、ガラス繊維汙紙(東洋汙紙GS-25、径37mm)を用いて吸引汙過、水洗、乾燥後、色差計によりL値を測定する。

2. 測定上の注意事項

(1) 試料の採取量はこの大きさの汙紙を用いる場合、1.5g(気乾)が適当である。±0.1g位の採取誤差は

ほとんど測定値に影響を与えない。

(2) 試料を分解前に一晚硝酸に浸漬する方法もあるが、カーボン粒子を凝集させるため好ましくない。

(3) 分解の終点は液が透明となった点が適当である。加熱し過ぎると分解残渣の明度が高くなり緑色を呈するようになる。

(4) 汙紙上の分解残渣を吸収汙過する際、ゆっくり行わないとカーボン粒子が汙紙を通過することがある。

(5) 希薄な試料を汙紙を用いて脱水採取する場合には、汙紙と共に分解した方がよい。それは試料を汙紙から剥離して採取すると、カーボンの一部が汙紙に付着し誤差の原因となるからである。汙紙と共に分解する場合、汙紙の種類はほとんど影響がない。

3. 実験 1

墨インキを使用していない試料では分解残渣は黒色を呈さない。

試料	印刷	分解残渣の色相
新聞用紙	なし	僅かに黄褐色
中質紙	なし	僅かに黄色
上質紙	紅色	淡黄褐色
上質紙	緑色	青色
上質紙	赤紫色	僅かに黄褐色

(注) 印刷はオフセット

印刷インキの種類によっては黒色は呈さないが、かなり着色するものもある。水酸化ナトリウム、珪酸ナトリウム、界面活性剤等を主剤とする脱墨液で未印刷の新聞用紙を加温離解処理しても残渣の色相はほとんど変らない。墨一色印刷の新聞紙及び中層に古紙を使用した未印刷の非塗工白板紙(190g/m²)の分解残渣のL値は

試料	灰分(%)	分解残渣のL値
新聞紙A	2.1	38.8
新聞紙B	1.3	22.4
新聞紙C	0.9	21.3
白板紙	5.5	80.3

新聞紙の場合には、印刷面積、インキ着肉量、インキ中のカーボン濃度、灰分量等が関係するため大きな差が認められる。白板紙の場合には、古紙使用量と古紙中のカーボン濃度が関係するが、灰分量の影響も大

きい。少量のカーボンを含む試料の分解残渣はL値が高く灰色を呈する。

4. 実験 2

新聞用紙に RI テスターにより凸輪用新聞インキを片面にベタ印刷し、自然乾燥したものを試料として使用した。インキの着肉量は 4.26 g/m^2 で、試料 1 g (気乾) 中のインキ量は 74.8 mg 、試料灰分は 0.7% である。試料と未印刷新聞用紙を計 1.50 g (気乾) となるように次の割合で採取し、分解に供した (表 1)。

これらを前述の方法に従って湿式分解し、残渣の L 値及び a, b 値 (色相) を色度計 (村上色彩 CD-40 型) により測定し、表 2 に示す値を得た。

インキ量と L 値との関係を求めると、インキ量 $1.8 \sim 37.4 \text{ mg}$ (1.50 g 中の) の範囲については次に示す通りの相関係数 (r) が得られた。

x	y	r
印刷インキ量	L 値	-0.856
印刷インキ量	L 値の対数	-0.984
印刷インキ量の対数	L 値の対数	-0.993

印刷インキ量の対数と L 値の対数との関係を図 1 に示した。分解残渣の色相は実用上差支えない程度の変化とみなし得る。

図 1 の回帰直線は上記範囲内のインキ量について最小自乗法によって求めたもので

$$y = 0.6810 - 0.3817x$$

このように上記範囲内のインキ量と L 値との間には完全な相関関係が得られた。なお、インキ量 37.4 mg 以上では凝集物が多く測定には適さない。

5. 実験 3

従来法と湿式分解法を比較する目的で次の実験を行った。試料は次の新聞古紙である。

(A) 毎日新聞 (昭和 52 年 6 月 6 日号)

(B) 聖教新聞 (昭和 52 年 4 月 4 日号)

試料を水酸化ナトリウム、珪酸ナトリウム、界面活性剤等よりなる脱墨液をもって前処理し、実験用フローテーションマシンを用いて印刷インキを浮上分離し、フローテーション処理前後におけるパルプ中のカーボン量の変化を比較した。従来法によるカーボン量は 2 名の測定者によって行われた。表 3 にその結果を示した。

湿式法は従来法に比べ測定誤差が著しく少ない。ま

Table 1 Composition of samples

Experimental No.	News Paper (%)		Weight of printing ink (mg/1.5 g)
	Printed	Unprinted	
1	0	100	0
2	1.7	98.3	1.8
3	3.3	96.7	3.7
4	6.7	93.3	7.4
5	10.0	90.0	11.2
6	13.3	86.7	15.0
7	16.7	83.3	18.7
8	20.0	80.0	22.4
9	26.7	73.3	29.9
10	33.3	66.7	37.4
11	66.7	33.0	74.8
12	100	0	112.2

Fig. 1 Relationship between ink weight and L-value

た、フローテーション前後における分解残渣の色相の変化は僅かである。しかし、L 値は間接的な値であるため純粋なカーボン量としては知り得ないが、フローテーション前後の変化からして前処理又はフローテーションの条件が脱墨率に及ぼす効果については精密に知ることができる。

6. 実験 4

混合古紙 (下級紙) について同様の実験を行い表 4 に示す結果を得た。

灰分のやや多い混合古紙試料についても実験 3 と同様の結果が得られた。

Table 2 L, a and b values of decomposed residues

Experi- mental No.	L			a			b		
	Value	Mean	Range	Value	Mean	Range	Value	Mean	Range
1	88.7 87.9	88.3	0.8	-1.4 -1.4	-1.4	0	+10.8 +15.1	+12.9	4.2
2	53.7 51.5	52.6	2.2	+0.2 +0.2	+0.2	0	+4.6 +4.2	+4.4	0.4
3	38.3 37.2	37.8	1.1	+0.8 +0.8	+0.8	0	+3.5 +0.5	+2.0	3.0
4	33.4 32.6	33.0	0.8	+1.5 +0.6	+1.1	0.9	+3.4 +1.6	+2.5	1.8
5	27.3 26.5	26.9	0.8	+1.7 +1.7	+1.7	0	+2.1 +1.9	+2.0	0.2
6	25.6 25.0	25.3	0.6	+2.0 +1.2	+1.6	0.8	+2.2 +1.3	+1.8	0.9
7	22.4 20.2	21.3	2.2	+1.8 +2.2	+2.0	0.4	+0.5 +0.3	+0.4	0.2
8	20.7 19.5	20.1	1.2	+2.2 +2.2	+2.2	0	+0.7 -0.5	+0.1	1.2
9	18.1 17.3	17.7	0.8	+2.2 +2.2	+2.2	0	-0.4 -0.5	-0.5	0.1
10	17.3 17.1	17.2	0.2	+4.6 +4.6	+4.6	0	-1.9 -1.9	-1.9	0
11	18.5 16.9	17.7	1.6	+4.6 +4.6	+4.6	0	-1.8 -1.8	-1.8	0
12	16.9 16.9	16.9	0	+3.1 +3.7	+3.4	0.6	-1.8 -1.6	-1.7	0.2

ま と め

(1) 本測定法は色差計以外に特別な装置を必要とせず短時間で測定することができる。

(2) 試料が乾燥又は湿潤状態にあるならば、抄紙しなくともそのまま使用し得る。

(3) 従来法に比べ測定誤差が極めて少ない。

(4) 従来法では明確でなかった僅かなカーボン量の変化を追求することができる。

(5) カーボン以外のきょう雑物による影響を受けないためカーボンのみの追跡が可能である。

(6) 従来法と併用するならば、カーボン以外のきょう雑物の変化を追うことができる。

(7) 古紙又は脱墨パルプ中のカーボンの有無判定用

定性試験法としても利用し得る。

(8) カーボン含有量既知の印刷インキと一定の紙を用いる場合には、分解残渣のL値からカーボンの絶対量を求め得るが、古紙については不可能である。

(9) 灰分が多く且つそのバラツキの大きな試料又は印刷インキの種類によっては適用し難い。灰分が少なく墨一色からなる新聞古紙が試料として最も適当である。

引用文献

- 1) JIS : G 1211 (鉄及び鉄鋼中の炭素定量法)
- 2) JIS : K 6350 (ゴム重合体中のカーボンブラックの定量)
- 3) 顔料便覧 (日本顔料技術協会編)
- 4) 保田和雄ほか：原子吸光分析

Table 3 Comparison of L-values before and after deiking by floatation of waste news

Samples			A		B	
Floatation			Before	After	Before	After
Hand sheet pulp	Brightness (%)	40.7	41.5	40.8	41.5	
	L-value	70.9	71.5	71.0	71.7	
Ash (%)			1.0	0.9	0.9	0.9
Carbon content by conventional method (mm ² /m ²)	Mean	1,016	450	678	308	
	Standard deviation	532	212	371	51	
New method	L-value	Mean	20.7	26.3	21.8	27.3
		Standard deviation	0.46	0.38	0.56	1.72
	a-value	Mean	+0.8	+1.0	+3.4	+2.7
		Standard deviation	0.21	0.07	0.16	0.58
	b-value	Mean	−0.4	+0.9	−1.3	−0.6
		Standard deviation	0.59	0.46	0.26	0.26

Table 4 Comparison between conventional method and new method concerning mixed waste papers before and after deinking by floatation

Sample		Floatation	
		Before	After
Hand sheet pulp	Brightness (%)	45.4	46.2
	L-value	72.5	73.3
Ash (%)		5.4	5.0
Carbon content by conventional method (mm ² /m ²)	Mean	2,326	1,511
	Standard deviation	427	799
L-value of decomposed residue	Mean	35.1	49.7
	Standard deviation	0	0.8