新聞古紙用脱墨剤の動向

花王石鹼株式会社 富 樫 文 彦, 形 部 健 一

Deinking Agent for Wastenewspaper

Fumihiko Togashi, Kenichi Katabe

Kao Corp

In this paper, following articles are briefly reviewed.

- 1) General chemicals of Surfactants used as Deinking Agent.
- 2) Function which required in Deinking Process.
- 3) Current of Deinking Agent.

Keywords: : DIP, Secondary fiber. Flotation, Washing

1. 緒 言

我が国の紙パルプ産業は、原材料のコスト圧迫や過剰生産などの不況要因を抱えて来たが、省エネルギー、省資源ならびに合理化等に積極的に取り組み実績を上げて来ている。しかしなお、原料、エネルギー面等改善して行かなければならない課題が多いと言われている。これらのうち、原料について見るとパルプ材の海外依存度が高く、1982年度では約40%に達している¹⁾。一方、世界の森林資源に対しては、枯渇を心配する声や過伐に対する警告、更には発展途上国を中心とした資源ナショナリズムが台頭して来ており、今後パルプ材の輸入はこれ以上多く望めない事が予想され、未利用樹材の活用や原単位の低下が計られる一方、古紙の利用拡大が重要になって来ている。我が国の古紙回収率は周知のごとく世界最高水準にあり、その用途も洋紙分野への利用拡大が進んで来ている²⁾。古紙利用の意義は、言うまでもなく原料の安定確保、省エネルギー、資源保護にある。古紙利用にあたっての課題は、パルプ繊維に固着しているインキや回収時に混入してくる異物とパルプ繊維の分離であり、この分離レベルをいかに安価に高めるかにかかっている。インキや異物を分離する手段としては、薬品による化学的方法、スクリーン、クリーナ等による物理的方法が上げられるが、本文では、前者、特に新聞古紙用脱墨剤について概説したい。

2. 脱 墨 剤

新聞古紙の脱墨処理に当って使用される薬品は、各種文献³⁾⁻⁵⁾に記述されている通り、アルカリ剤（苛性ソーダ、珪酸ソーダ、炭酸ソーダ）、漂白剤（過酸化物質、次亜硫酸塩）、キレート剤（EDTA, DTPA）、界面活性剤をベースとした脱墨剤等である。以下に界面活性剤の種類、性質、性能について述べる。

2.1 界面活性剤の種類

界面活性剤は、石鹼（ RCOOMe ； $\text{R}=\text{C}_{12-18}$ のアルキル基・ $\text{Me}=\text{アルカリ塩}$ ）に示される様に、1分子中に有機溶媒に可溶であるが水に不溶な長鎖アルキル基と強い極性を有し水に可溶な親水基を共有し、溶液中で気-液、液-液及び液-固などの界面の性質を著しく変える（界面活性と言う）物質の総称と言う事が出来る。代表的な疎水基、親水基を以下に示す。

(1) 疎水基

炭化水素、アルキルベンゼン、高級アルコール、アルキルフェノール、脂肪酸、アルキルアミン、フロピレンオキシド

(2) 親水基

$-\text{COOMe}$, $-\text{SO}_3\text{Me}$, $-\text{OSO}_3\text{Me}$, $-\text{N}^+\text{R}_4$, EO

従って、これらの疎水性基と親水性基の組合せにより、数多くの界面活性剤が製造、市販されている。表1に界面活性剤の種類を示す⁶⁾。界面活性剤を水に溶解した場合、疎水基が結合している部分が $\ominus$ イオン

表 1 界面活性剤の種類

イオン性	型
陰イオン性	カルボン酸塩
	スルホン酸塩
	硫酸エステル塩
	リン酸エステル塩
	重合型高分子系
陽イオン性	脂肪族アミン及びその4級塩
	芳香族 " "
	ポリアルキレンポリアミン誘導体
両イオン性	ベタイン型
	アミノ有機酸型
非イオン性	エーテル型
	エステル型
	エーテルエステル型
	含窒素型

解離するもの、 $\oplus$ イオン解離するもの、水の素水イオン濃度により $\ominus$ へも $\oplus$ へも解離するもの、更にイオン解離しないものに分類され、それぞれ陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両イオン界面活性剤及び非イオン界面活性剤と呼ばれる。

2.2 界面活性剤の基本的性質

界面活性剤は、次の様な基本的性質を有している。

- (1) 表面（界面）吸着配向性
- (2) 表面（界面）張力の減少性
- (3) 会合体（ミセル）形成能

界面活性剤はその水溶液において、疎水基は水からのがれ様とし、一方親水基は水可溶性のため気-液、液-液界面に配向吸着して膜を形成し、表（界）面張

図 1 各種物性と cmc との関係

力を低下する。吸着は、2相間における溶質の濃度が溶液中のそれと異なる現象を指すが、界面の濃度が溶液中の濃度より大きい場合正吸着と言われ、吸着に関しては、Gibbs⁷⁾ 及び Freundlich により理論式が提案されている。前者は、一般に稀薄溶液での吸着平衡状態を表わし、荷電の影響のない場合に成立し、後者は固-液界面に対する吸着に適用される。表（界）面張力低下能は、疎水基や親水基の種類によって異なるが、一般に次の傾向が認められている。

- (1) 同疎水基では、親水基が小さいほど水溶液の表面張力は小さい
- (2) 疎水基が大きいほど水溶液の表面張力は小さい
- (3) アルキル基がCとHである場合、アルキル基が同じ場合の表面張力低下能は非イオン>陰イオン>陽イオンである
- (4) 界面張力低下能は、界面活性剤の構造と油の類似性、界面活性剤の溶解力、分岐鎖、芳香族環、複素環の有無によって異なる

また、界面活性剤水溶液は稀薄溶液では単分子、又はイオン解離状態で溶解し、理想溶液としての性質を示すが濃度が高くなるに従い、疎水基が集合して会合体（ミセル）を形成して溶解するため理想溶液の法則からはずれ、コロイド溶液の性質を示すようになる。この様なミセルの生成し始める濃度は、臨界ミセル生成濃度（Critical Micell Concentration, cmc）と言われ、水溶液の電気伝導度、浸透圧、表（界）面張力、粘度、密度等の物理的性質の急激な変化で測定出来

図 2 表面張力-濃度曲線と界面活性剤の溶解状態

る⁸⁾。ミセルは数分子～100分子以上集合したもので、その形状は球状、棒状、層状など数種の測定結果から推定されている。この cmc は、界面活性剤の化学構造（疎水基鎖長、親水基の種類、結合位置）や温度、添加する塩類の濃度によって異なる。図2に表面張力-濃度曲線と界面活性剤の溶解状態図⁹⁾を示す。一般に非イオン活性剤の cmc は、脱水和等のミセル会合を妨げる力がイオン性活性剤における電気的な反撥力に比べて小さいため低い。

2.3 界面活性剤の示す諸性能

既述した様に界面活性剤の基本的性質である吸着配向性、表（界）面張力低下能、ミセル形成能等が組合わさって浸透、湿潤、分散、乳化、起泡、可溶化、洗浄、殺菌、潤滑等の諸性能が発現する。界面活性剤の基本的性質と性能の関係を表2に示す¹⁰⁾。

表2 基本的性能と複合性能

1) 浸透、湿潤性

濡れは液体が固体表面から気体を押しのける現象、又は固-気界面から固-液界面に変わる変化とも言え、一般に拡張濡れ、浸漬濡れ、付着濡れに区別されている。これらの仕事量をそれぞれ W_s 、 W_i 、 W_a とすると濡れの仕事は次式で与えられる¹¹⁾。ここで、 γ_s 、 γ_l 、

図3 固体上の液滴と接触角

γ_{ls} は

$$W_s = \gamma_s - \gamma_l - \gamma_{ls} \quad (1)$$

$$W_i = \gamma_s - \gamma_{ls} \quad (2)$$

$$W_a = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{ls} \quad (3)$$

固体、液体、固-液界面張力を表す。 γ_s 、 γ_l 、 γ_{ls} の間には、Youngの式、 $\gamma_s = \gamma_{ls} + \gamma_l \cos \theta$ が知られており、これをあてはめると

$$W_s = \gamma_l (\cos \theta - 1) \quad (4)$$

$$W_i = \gamma_l \cos \theta \quad (5)$$

$$W_a = \gamma_l (\cos \theta + 1) \quad (6)$$

が得られる。すなわち、拡張濡れ W_s は γ_s が大きく、 γ_l 及び γ_{ls} が小さいほど大きく、浸漬濡れ W_i は液の表面張力は関与しない。一方、付着濡れ W_a は、液の表面張力が大きいほど、界面張力は小さいほど好ましい。界面活性剤水溶液は吸着配向により浸透、湿潤力を有するが分子構造との関係を見ると、短鎖の枝分かれした疎水基を有し、かつ親水基は分子の中央にあるか、分散して数個存在した型の界面活性剤が優れた浸透、湿潤能を示す事が知られている。

2) 分散性

分散は、液体中に固体が懸濁している液-固系であり、この様なコロイド分散系は熱力学的に見て不安定な系であるため、安定化するには何らかのポテンシャル障壁を与える事が必要である。溶液中の粒子に働く力には、Van der Waals 力と電気二重層による反撥力があり、粒子に荷電を付与し、分散粒子間の静電的反撥力を増加させて粒子の合一を妨ぐ方法や固-液界面に吸着し、界面エネルギーを低下させる方法がとられる。また、分散粒子はその表面の性質によって親水性粒子、疎水性粒子に分けられるが、前者については、荷電付与、後者については、濡れ性を向上させ、更に荷電を付与する事が必要で界面活性剤は粒子に吸着し安定化に寄与する。

3) 乳化性

水と油のごとく、互いに溶け合わない二種の液体において、一方が他方（連続相）中に細粒状に分散し（分散相）ている系を乳化系と呼ぶが、二種の液体だけでは安定な乳化系は得られない。両液体間に介在し

て界面張力を低下させるばかりでなく、吸着膜をつくり乳化粒子の凝集と合一を妨ぐ作用を界面活性剤は有する。この場合、連続相が水相か油相かによって、O/W型とW/O型に分かれ、添加方法、機械的条件、容積比などの要因に依存するが乳化剤の影響が最も大きく、親水性の強い乳化剤はO/W型エマルジョンを、親油性の強い乳化剤はW/O型エマルジョンを与えやすい傾向がある。この乳化剤の選定にあたっては、疎水基と親水基のバランス、すなわち HLB (Hydrophile-Lipophile Balance) を考慮する必要がある。Griffin¹²⁾ は、HLB の数値化を提案し、更に各種の油類について最適の乳化を示す場合の乳化剤の混合比を HLB がバランスしている状態として求め、油類の所要 HLB も提起した。また、HLB を求める方法には、川上¹³⁾ の方法も知られている。この HLB 値と界面活性剤の性能の間には、表 3 に示す関係が知られている¹⁴⁾。

表 3 界面活性剤の HLB と諸性能

HLB	性 能
1.5— 3	消 泡
4 — 6	W/O 乳 化
7 — 9	湿 潤
8 —18	O/W 乳 化
13 —15	洗 浄
15 —18	可 溶 化

4) 起泡性

液体中における気体の分散系である起泡は、液体が分散したエマルジョン、固体が分散したサスペンション同様、本質的には不安定な系である。泡はまばらに液体中に分散した状態（分散気泡）と気泡が多数集って液体の薄い膜で隔てられた状態（泡沫）に区別されるが現象的にはハッキリしない。また、泡には泡立ち易さ（起泡力）と泡の消えにくさ（泡沫安定性）があるが、これらは気泡サイズやその分布、含水量、弾性、粘性等が関与し複雑であるが、泡の生成に要される仕事量は、泡の表面積×表面張力で与えられるため、表面張力が小さいほど泡立ちやすい。界面活性剤はその基本的性質によって大きく関係するがその構造と起泡性の関係を示すと以下の通りである。

- (1) 疎水基の C 数が長く、枝分れの少ないものほど起泡力は大きく、反対に疎水基の C 数が短かく、枝分れの多いほど起泡力は低下する
- (2) イオン性界面活性剤はその強い水合力と二面膜の静電的反撥力によって、非イオン性界面活性剤に比し、一般に安定な泡沫を与える
- (3) 非イオン性界面活性剤では、適当な HLB にお

いて最大の起泡性を示す

5) 可溶化性

少量の界面活性剤の存在により、水に対して溶解性の小さい油類が溶解度以上に溶解する現象は可溶化と言われ、通常の混合では溶けないものを溶かす場合、例えば、染料、炭化水素等を水に溶かす時に用いられる。これは油類に界面活性剤が吸着配向し、ミセル内に溶解されるからである。可溶化の型式としては、次の三つのタイプが考えられており、何れも可溶化される油の量はミセル状の界面活性剤の量に比例する。

油類のミセルへの吸着

油類のミセルの疎水基内への侵入

油類のミセル極性表面層内への浸透

しかしながら、油の種類や有機溶媒の種類、界面活性剤の選び方など変動要因が多く一義的に議論は出来ないが、炭化水素の水への可溶化については、以下の事が認められている¹⁵⁾。

- (1) 親水性のより強い親水基を有する非イオン性界面活性剤は、一般に可溶化力大きい
- (2) 親水基、疎水基とも大きい、すなわち分子量の大きい界面活性剤が良い
- (3) 系の温度が変化する場合、温度による影響力の少ないイオン性界面活性剤を用いた方が良い
- 6) 洗浄性

洗浄は、汚れた基質から液体を媒体として汚れを排除する事であり、濡れ、乳化、分散、起泡、可溶化等の現象が重なり合った作用であると言える。また、基質へ汚れが付着している状態をコロイド粒子が凝集した状態と考えるならば、この凝集体をときほぐして媒体中に再分散させる事が洗浄であるとする事も出来る。一般に洗浄は、次のごとき過程を考えて良いと思われる。

洗浄液の基質への浸透

基質と汚れ界面への洗浄液の侵入

脂質汚れの乳化、分散

固体汚れの解膠及び分散

乳化、分散した汚れの基質表面への再付着防止

すすぎによる汚れの系外への除去

実際には汚れの付着状態はいろいろあり、特に固体脂の混合物は強く基質に固着しておりそのため界面活性剤のみの化学作用では限界があり、洗浄浴に機械的攪拌、超音波等の機械エネルギーを加える事が必要となってくる。これらの機作を考えた場合、界面活性剤の基質、汚れへの吸着性が大きな因子となってくる。すなわち、界面活性剤は水和層あるいは荷電の付与によって基質への再付着を防止する働きを有するからで

図4 汚れ粒子の離脱とポテンシャルエネルギー曲線

ある。基質表面が油性汚れて覆われている場合は、洗浄水で漸次、基質-油界面から基質-洗浄水界面へ置き変わり、油性汚れが油滴となって基質表面から離脱する。この洗浄過程はローリングアップと呼ばれる。一方、固体汚れは多くの場合変形されずに除去される。界面電位現象から見ると図4のごとくである¹⁶⁾。すなわち、基質に付着している汚れ(I)は、浴中で機械力及び界面活性剤の作用によりある距離だけ離脱した状態(II)となり、更に基質と汚れの相互作用がなくなるまで離れ、(III)の状態となる。また、液中で荷電している基質と汚れ粒子の間には、物質間に働く分子間引力(V_A)と電気的反撥力(V_R)があるがその和(V)が洗浄性を支配する。すなわち、図4において x を基質からの距離とすると汚れ粒子は $V_{\max} + V_{\min}$ を越えなければ基質から離脱出来ない。従って $V_{\max} + V_{\min}$ が低いほど洗浄は容易で、逆に一旦離脱した汚れ粒子が基質に再付着する際は距離が近づくに従って電気的反撥力が働き $V_{\max}$ が大きいほど基質に到達しにくい。また、洗浄効果を高める、あるいは低濃度での洗浄力を増強するために無機ビルダー、キレート剤が併用される。これらは洗浄液の硬度低下、界面活性剤の吸着能の増強、金属塩の生成を抑制する。その他洗浄に影響を及ぼす因子としては、界面活性剤の濃度、浴のPH、温度、時間、浴中の金属カチオンの種類、量などが上げられる。界面活性剤の中では非イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤が用いられるが構造的に見ると次の傾向がある。

- (1) 親水基の位置は分子の端の方が中央にあるより

良い

- (2) 親水基が大きすぎるものは、洗浄性は低下する

3. 脱墨プロセスとその要求機能

古紙を再生処理すると言う事は、原料古紙中に含まれるインキ、その他の異物を分離除去し、パルプ繊維を回収する事であり、一種の洗浄、クリーニングシステムと言う事が出来る。古紙中にはインキを始め種々の異物が含まれているがこの中で特にインキの残存量は脱墨パルプの品質を左右し、その用途を限定する。従って脱墨パルプの用途拡大を計ろうとすれば、インキの除去は出来るだけ完全に行わなければならない。印刷インキは周知のごとく、顔料、ビヒクル、その他の成分から構成され、顔料はビヒクルによってパルプ繊維に固着しておりその着肉量は1.5~2.0%と言われている¹⁷⁾。脱墨プロセスは、概略、図5のフローから成り立っており、インキその他の異物分離が行われる。これらの各工程において、脱墨剤、漂白剤、アルカリ等の薬剤の添加される工程は、離解、熟成(高パルプ濃度)及び脱墨が上げられるが、主に前二者へ添加される。これは工程でのパルプ濃度が高く、言い換えれば薬剤濃度が高く、処理温度も高い事から、脱墨剤を始めとする薬剤の効果が発揮されやすいからである。パルプとインキを分離する方法としては、フローテーション法と浮過洗浄法があり^{18)~20)}、前者は日本、東南アジア及びヨーロッパで、後者はアメリカで多く稼動しているのは周知の通りである。また、我が国では、両法の折衷法で行っている場合もある。脱墨プロセス

図5 古紙脱墨処理フロー

において要求される機能は、次の様に考える事が出来る。

プロセス：離解→熟成→脱墨→脱水
 機能：湿潤，浸透 起泡 洗浄
 乳化，分散 凝集
 再付着防止

すなわち、離解処理において脱墨剤の古紙、インキへの吸着配向、界面エネルギーの低下、アルカリ類による繊維結合の膨潤及び機械的作用によって古紙の解離、繊維-インキの離脱が行われる。パルプ繊維から離脱したインキ等の汚れは、乳化、分散あるいは再付着防止能によってパルプスラリー中に保持される。また、熟成工程は単なるストックタンクのな働きだけでなく薬剤との共存によるパルプ-インキ結合の弛緩に作用する。近年この熟成処理時パルプスラリーを濃縮して15~30%とし、脱墨剤を始めとする薬剤を添加する方式(晒タワー方式)が多く採用されて来ているが、この場合も単なる漂白剤の効果増進のみでなく、脱墨剤の持っている機能を積極的に活かし、インキ剥離を促進する目的も兼ね備えている。この様にインキが古紙から離脱し、水を媒体としたパルプとの共存系から、インキ等の汚れを分離除去する工程が脱墨工程である。フロテーション法は、気-液-固界面が関与する現象でインキ等の汚れの気泡への付着性、液への濡れ性が重要な因子となってくる。従って、気泡とインキ等の汚れの付着を効果的に行うべく条件設定(PH、濃度、温度、時間、薬剤)がなされる。更にパルプスラリー上に浮上した泡沫は適度な安定性を有する事が必要で泡沫が不安定な場合は一旦気泡と共に浮上したインキ等の汚れは、再びパルプスラリー中に混入し、所期の目的を達し得ない。実際に用いられている浮選装置(フロータ)は、気泡接触型が多く、更に空気吹込型と空気吸込型に分けられるがそれぞれの機種によって泡沫安定性は異なる。一方、フロテーションセルよりかき出された泡沫は速やかに破泡する事が必要である。汙過洗浄法は、古紙から離脱し、パルプスラリー中に共存するインキ等の汚れは、脱水処理による汚水-用水の置換洗浄によって、パルプ繊維と分離する方法であるから、一般の洗浄をあてはめて考える事が出来る。この場合、古紙からのインキ離脱が同一とすれば、使用用水量によってパルプ品質は決まる。折衷法、すなわち、フロテーション法と汙過洗浄法を組合せた方法に要求される機能は複雑である。これはフロテーション法に要求される機能と汙過洗浄法に要求される機能は脱墨工程では異なるためである。しかし、用水原単位、パルプ収率等を考え合せば、フロテーション

法に要求される機能を主体に考えれば良いと思われる。

4. 脱墨プロセスと脱墨剤

脱墨方法によって要求される機能が異なるから使用される脱墨剤も異なってくる。汙過洗浄法は、汚水-用水の置換によってパルプとインキ等の汚れを分離するため浸透、乳化、分散等の複合した洗浄作用が要求される。この方法に用いられる脱墨剤は、これらの作用の強い非イオン性界面活性剤をベースとした脱墨剤が用いられ、その中で特に次に示すアルキルフェノールや高級アルコールにアルキレンオキッドを付加重合したエーテル型非イオン性界面活性剤が使用される²¹⁾²²⁾。

(1)式におけるRは、C₈、C₉、C₁₂等のアルキル基であり、(2)式におけるR'は、C₁₂~₁₈のアルキル基で、a及びbはそれぞれ5~15モルである。これらの範囲は古紙離解条件、汙過洗浄条件、古紙組成によって変化する。また、汙過洗浄工程での高起泡性は、洗浄効率の低下、廃水処理性の低下等操業トラブルの懸念があるため、低起泡性である事が必要である。従って非イオン界面活性剤に比べ一般に高起泡性を示す陰イオン界面活性剤はほとんど用いられない。この傾向は、その組成に若干の改良が加えられているものの現在まで引続いて用いられているのが現状と思われる。以下に筆者らが行ったエーテル型非イオン界面活性剤についての若干のデータを報告する。高級アルコールEO付加物、アルキルフェノールEO付加物いずれにおいてもHLB=12~14の範囲の界面活性剤が優れ、最適HLB値が存在する事を示している。一方、フロテーション法は、古紙から離脱したインキ等の汚れは脱墨

図6 高級アルコール(C₁₂~₁₄)EO付加物の脱墨性と脱水液の起泡性

試験条件

古紙離解 → 熟成 → 離解 → 洗浄 → 抄紙
 PC4%, 40°C, 20分 → PC4%, 40°C, 60分 → PC4%, 40°C, 1分 → PC4% → 抄紙 (ブッフナー)
 1% → 10%

NaOH : 1.5 (%)
 Na₂SiO₃ : 3.5
 H₂O₂ : 1.0
 脱墨剤 : 0.2

図7 アルキルフェノール (C₉)EO 付加物の脱墨性と脱水液の起泡性

工程で凝集し、気泡への附着性を増す事が必要である事は既述した。この目的に合致する脱墨剤として文献⁽²³⁾⁽²⁴⁾に示されている様に、脂肪酸、特に液体脂肪酸がその代表的なものである。これは脂肪酸そのものを加えても併用する苛性ソーダと反応して脂肪酸塩となるが、あらかじめ脂肪酸のアルカリ金属塩として加えても良い。脂肪酸のアルカリ金属塩は、インキ離脱に作用するが、フロテーション工程前に多価陽イオンを加える事によって水不溶性の脂肪酸金属塩を生成し、インキ粒子の凝集に働くと共に、気泡への附着性を向上させる。しかしながら凝集したインキが粘性を有し、脱墨工程の壁、パイプ等に附着したり、残存インキが抄紙工程で附着し、カーボンスペック等の問題発生懸念のある事から我が国では、非イオン性界面活

性剤、陰イオン性界面活性剤をベースとした脱墨剤が主に使用される様になった。これらの脱墨剤の機能は、分散、乳化が主であるから装置に付着すると言う様な問題点もなく、安定な操作性と言う点から使用されて来たがフロテーション工程におけるインキ除去能は小さく、インキの分離はフロテーション法でありながら主に脱水工程で行われ、脱墨率は一般に低い傾向があった。筆者らが行った実験データを表4に示すがこの事実が裏づけられている。すなわち、フロテーション処理での脱墨率は20~23%で、パルプ白色度は1.8~2.0ポイントの上昇値であるのに対し、脱水処理での脱墨率は、44~52%、パルプ白色度は、5.0~5.6ポイントアップしている。また、脱水処理を終えたパルプ中の残存インキ数は多く、更に脱墨率を上げるためには、汙過洗浄法に近い用水を確保しなければならず、それに伴ってパルプ収率の低下、廃水処理コストの上昇等、古紙を原料とする最大の利点である経済的優位性が乏しくなる。筆者らは、古紙利用の優位性を保持しつつ、高品質の脱墨パルプを得るための方策、すなわち、現状脱墨プロセスの要求機能を見直し、各工程の働きを最大限に発揮させる脱墨剤の開発を行った。言い換えれば現行脱墨プロセスにおける主要工程であるフロテーターでの脱墨率を向上するための条件—インキの離脱、離脱インキ粒子径、パルプへの再付着防止、適度な起泡性、凝集と気泡への附着性、フロテーターで除去された泡沫の破泡性—を最適化する脱墨剤の開発である。一般に脱墨剤の性能は、パルプ品質のほか操業性、廃水処理性を含めた総合評価で行われるが、パルプ品質面から見ると、一定条件下におけるパルプシートの色調(ハンター白色度, L, a, b)、シートの表裏差及び残存インキ数(残存インキ面積率)から行われる。パルパーで離解処理を行ったパルプの色調は、併用薬品、機械的条件を一定とすれば、使用する脱墨

表4 非イオン系、陰イオン系界面活性剤の脱墨性能

脱 墨 剤	フロテーション前		フロテーション後		脱 水 後	
	白色度(%)	残インキ数	白色度(%)	残インキ数	白色度(%)	残インキ数
非イオン系(高級アルコール系)	42.5	230	44.5	178	50.1	85
陰イオン系(ABS系)	42.0	245	43.8	195	48.8	110

試験条件

古紙離解 → 熟成 → 離解 → フロテーション → 脱水 → 抄紙(ブッフナー)
 PC5%, 40°C, 20分 → PC4%, 40°C, 60分 → PC4%, 40°C, 1分 → PC1%, 30°C, 10分 → PC10%
 NaOH : 1.2 (%)
 3号Na₂SiO₃ : 3.0
 H₂O₂ : 0.9
 脱墨剤 : 0.2

表 5 フロテーション処理前パルプの白色度とインキ粒子径分布

脱 墨 剤	白 色 度 (%)	イ ン キ 粒 子 径 (μm), %					
		2.5	5.0	7.5	10	12.5	15
従 来 型	44.2	23.1	48.1	16.7	8.4	3.7	0
脂 肪 酸 型	49.5	1.9	3.7	20.4	16.7	31.5	11.1

写真 1 従来型脱墨剤 (フロテーション前)

写真 2 脂肪酸型脱墨剤 (フロテーション前)

図 8 従来型, 脂肪酸型脱墨剤使用時のインキの模式図

剤の分散あるいは凝集能に依存する。同一インキ量が残存する場合、インキ粒子径が小さいほどパルプ白色度は低下し、反対にインキ粒子径が大きいほどパルプ白色度は高い値を示す。表 5 に従来の脱墨剤と我々が開発した脂肪酸型脱墨剤使用時のパルパー処理後のパルプ白色度インキ粒子径分布の一例を示す。このようなインキ粒径分布の差は機械的剪断力の大きい高パルプ濃度離解法ほど大きくなる傾向がある。脂肪酸型脱墨剤は、離脱したインキを凝集させる能力が大きく、従来型と脂肪酸型脱墨剤を用いた時のインキの状態を模式図で表せば図 8 のごとく存在すると考えられる。これは各脱墨剤を使用した時のインキ粒子に働く力、静電的反撥力と分子間引力の相互関係からもこの様な傾向が認められている。一方、パルプへのインキの再付着は、離脱したインキ粒子とパルプ間の反撥力を増大させるべき手立てが必要である。フロテーション処理における泡沫安定性は、一般に従来型脱墨剤>脂肪酸

型脱墨剤であり、更に凝集浮上したインキは破泡作用を有するため適度な泡沫安定性を付与する事が必要である。我々は、適切な起泡性を有する界面活性剤を組合せる事により、凝集したインキをほぼ 100% 系外へ除去出来る技術を見出した。この目的に使用される剤はインキ分散能の小さいものでなければならない。以上のごとく、脱墨工程で要求される機能を発揮する剤及び条件の設定により、脱墨率の高いパルプを製造する事が可能である。筆者らが行った実験結果を以下に示す。表 6 から明らかな様に、脂肪酸型脱墨剤を使用した時の脱墨率変化は、フロテーション処理による脱墨率 $Fa-Fb$ 、すなわち ΔF に大きく依存しており、その傾向は原料当りの添加量が多くなるに従い大きくなる。脱水処理による脱墨率 $Wa-Fa$ 値は小さい。一方、従来型脱墨剤を使用した時の脱墨率変化は、フロテーション処理による脱墨率アップよりも脱水処理による脱墨率アップの方が大きく、脱墨は脱水処理に

表 6 脱墨剤の添加量とパルプ品質

脱 墨 剤*		白 色 度 (%)			残 イ ン キ 数		
		Fb	Fa	Wa	Fb	Fa	Wa
脂 肪 酸 型	0.2%	45.3	49.6	50.8	185.3	42.1	34.8
	0.4	46.7	52.5	54.5	168.1	25.6	17.3
	0.6	47.9	54.0	55.4	162.5	20.3	14.7
従 来 型	0.2	44.6	46.7	49.9	238.2	180.4	121.3
	0.4	45.3	47.4	50.8	240.3	171.3	103.0
	0.6	45.7	47.8	51.7	236.5	169.5	97.3

Fb=フロテーション前, Fa=フロテーション後, Wa=脱水後

試験条件

古 紙: 一般新聞/チラシ (90/10)

古 紙 離 解 → 脱 水 → 漂 白 → 離 解 → フロテーション → 脱 水 → 抄紙(ブッフナー)

PC4%, 50°C, 4分 PC15%, 50°C PC4%, 1分 PC1%, 35°C 10分 PC10%

NaOH: 0.5(%)

180分

脱墨剤: * NaOH: 1.0 脂肪酸型は

3号Na₂SiO₃: 3.0CaCl₂: 0.2(%)H₂O₂: 1.0

表 7 脱墨剤の添加量とパルプ品質

脱 墨 剤*		白 色 度 (%)			残 イ ン キ 数		
		Fb	Fa	Wa	Fb	Fa	Wa
脂 肪 酸 型	0.2%	45.4	50.0	51.2	163.7	38.9	33.2
	0.4	47.9	52.8	54.6	140.4	23.1	15.4
	0.6	50.1	55.4	56.5	131.2	19.5	13.1
従 来 型	0.2	40.0	41.7	46.4	261.2	200.6	123.8
	0.4	37.8	40.3	48.3	263.2	198.3	111.2
	0.6	36.5	39.6	49.7	275.4	211.5	96.2

Fb=フロテーション前, Fa=フロテーション後, Wa=脱水後

試験条件

古 紙: 一般新聞/チラシ (85/15)

古 紙 離 解 → 稀 釈 → 離 解 → フロテーション → 脱 水 → 抄紙(ブッフナー)

PC15%, 50°C, 15分 PC4%, 50°C PC4%, 1分 PC1%, 30°C, 10分 PC15%

NaOH: 1.5

60分

3号Na₂SiO₃: 3.0H₂O₂: 0.9

脱墨剤: *

脂肪酸型は

CaCl₂: 0.2(%)

依存している事は明らかで、脂肪酸型脱墨剤を用いた時との違いが判る。また、古紙離解時のパルプ濃度を高くして行った時の脱墨性を表7に示す。表7から明らかな様に、脂肪酸型を用いた時の脱墨率のアップは、中濃度離解時と同様フロテーション処理に依存している。以上の様に、フロテーション処理での脱墨率が高いと言う事は、脱水処理水(白水)中のインキ含量が小さい事をも意味し、脱水液の循環使用と言う点を考えれば更にプラスに作用すると思われる。また、パルプの色調、すなわち L, b 値の観点から見ると、表8

のごとく使用する脱墨剤によって異なり、脂肪酸型脱墨剤は、高 L, b 値を与える。これは脂肪酸型脱墨剤を使用した場合、離脱したインキは凝集し、微細に分

表 8 脱墨剤とパルプ色調

脱 墨 剤	L (%)			b (%)		
	Fb	Fa	Wa	Fb	Fa	Wa
脂肪酸型	75.7	81.7	84.0	4.93	7.58	8.96
従来型	69.5	73.0	79.5	3.85	4.35	6.96

図 9 脂肪酸型と従来型脱墨剤のパルプ色調差

散したインキが少ないため、他のメカニカルパルプの色調に近づいたパルプを得る事が可能となる。従来型脱墨剤を使用した場合は、L, b 値共低い値を示す。白色度, L, b の関係は、次式

$$B(\%) = (L^2 - 1.429 bL) / 100$$

で与えられるが、この三者の関係を図式化すると図9のごとくとなる。従って、パルプ白色度は漂白剤の使用量をコントロールする事により目標値に到達させる事はある程度可能であるが L, b 値も含めたパルプ色調の上昇は望めなく、これを達成させるためには脱墨率を上げ残インキ量の低減を計る事が必要である。

5. 終 り に

古紙再生脱墨剤のベースとして用いられる界面活性剤、新聞古紙用脱墨剤の経過について概説した。古紙の再生、特に高度利用化研究は、ますます熱を帯びて行くと考えられる一方、現在高苛性ソーダ添加や熟成時間の延長に頼っているオフセット印刷古紙の問題、選別によって区分けしている難離解古紙の問題、異物の混入、リサイクルによるパルプ繊維の劣化等、対処して行かなければならない課題は多い。これらを一步一步解決して行くには、関係業界、学界を含めた対応

が必要であると思われる。

参 考 文 献

- 1) 田中：繊維と工業, 40 [9] 589～ (1984)
- 2) 岩崎：紙パ技協誌, 38 [9] (1984)
- 3) H. Gartemand : Pulp & Paper Mag Can, 73 T388 (1976)
- 4) R. Kindron : Tappi Pulp Conf Can, 1979 P221 (1979)
- 5) 倉田：紙パ技術タイムス, 12 p21～ (1962)
- 6) 刈米：油脂, 29 [8] 78 (1976)
- 7) J. W. Gibbs : Trans Conn Acad, 3 439 (1876)
- 8) 藤本：新界面活性剤入門, P18 (1973)
- 9) 刈米：油脂, 30 [1] 86～ (1977)
- 10) 刈米：油脂, 30 [3] 84～ (1977)
- 11) Bartell. F. E : Colloid Chem, 3 P41 (1931)
- 12) Griffin. W. C : J. Soc Cosmet Chem 1 311 (1949)
- 13) 川上：科学, 23 546 (1953)
- 14) 小田：界面活性剤の合成とその応用, P-494 (1966)
- 15) 篠田：日化, 2001 (1972)
- 16) 常盤：界面電気現象, P-300 (1972)
- 17) 紙パ技協会編：紙パルプ技術便覧, P-108 (1971)
- 18) H. Ortner : Tappi 48 [2] 37A (1965)
- 19) W. Matzke : The Paper Maker 163 [5] 38 (1972)
- 20) N. Lipschutz : Paper Trade J 15 P15 (1979)
- 21) USP 3069308 (1962)
- 22) R. E. Eveis : Tappi Pulp Conf Proc 1980 P121 (1980)
- 23) G. E. Unger : Zellstoff Papier 21 [10] P247 (1972)
- 24) R. F. Wood : Wochenblatt for Papier fabri Kation 16 P597 (1975)