バンドを使わない新しい抄紙薬品システム

BASF 社製紙薬品事業本部 W. J. アウホーン

New Wet-end Chemicals for Low Alum System

W. J. Auhorn

BASF AG Marketing Paper Dyes & Process chemicals

New concept on wet-end chemical system for neutral to pseud-neutral papermaking is proposed. To protect environment and preserve natural wood resources, conversion of present acid paper-making to low alum or alum free system must be established. Alum causes fiber strength to be lowered, thus makes recycling of paper more costly by using more chemical to recover strength. With the proposed wet-end chemicals, retention and drainage are improved by polyethyleneimine, as well as to control pitch problem and COD in effluent water. Rosin size will be replaced by effective polymer dispersions, which give improved press runnability and printability.

紙パルプ産業の課題

紙パルプ産業は木材資源、用水、及びエネルギー多消費型の産業であり、環境汚染の発生源としても長年に渡り注目されてきた業界である。これらの問題も様々な技術開発により問題解決の成果が上がりつつある。古紙利用の拡大による木材資源の保存、白水システムクローズド化による用水原単位の削減、各種エネルギー回収システムの開発による省エネルギー、また排水の活性汚泥処理や無塩素漂白による環境汚染削減等が実施され、その効果も一応の成果を上げているが、まだまだ全ての問題が解決されたとは言えない。

同時に近年、生産性を向上させる目的で様々な機械設備の改善、開発が行われ目覚ましい発展を遂げた。ツインワイヤー、ハイブリッドフォーマ等の開発は抄速 1,000 m/分以上を容易に達成させた。しかしながら機械設備の発展の一方で、抄紙薬品システムに関しては個々の薬品の開発は行われているが、抄紙の調成から巻取りまでの全工程を統合した観点から薬品システムを開発した例は少ない。

BASF 社では古紙利用の拡大、省エネルギー、用水削減および環境汚染防止の観点から、バンドを殆ど使わない擬中性から、バンドを使わない中性領域での抄紙システムとそれに合致する一連の抄紙用薬品を提案し、ヨーロッパ・北米の多数の工場で成功を収めている。本稿ではそれらの新コンセプトを紹介する。

バンドの役割

紙のインキのにじみを防ぐために古くからニカワ、

カゼイン、テンブン等のサイズ剤が使われて来た。ニカワを定着させる目的で、すでに 8 世紀頃からバンドが使われて来たが、19 世紀初等にロジンとバンドによるサイズ法が発明されると、バンドの使用が抄紙では不可欠のものとなった。その後、ウェットエンドでのパルプの挙動、紙層形成のメカニズム等が解明されるに従い、バンドは単にロジンの定着剤としてだけではなく、他の役割が判明しバンド使用の効果が更に拡大した。バンドのアルミニウムイオンは 3 価のカチオンであるため他のカチオン金属イオンに比べてカチオン性が高いので、これが微細繊維やパルプ表面のアニオンと反応して歩留りを向上させる役割がある。また木材中の抽出成分に由来するピッチトラブルを減少させるためにもバンドが使われている。すなわちバンドの役割とは：①ロジンサイズ剤の定着、②微細繊維、填料の歩留向上、③ピッチトラブルの減少である。

ロジンの定着を目的に使われ始めたバンドであるが、ロジンを使わない系でもバンドは使われるようになり、その後、酸性抄紙が製紙産業の主流となった。

バンドによる弊害

バンドの万能薬的な使用も、1960 年代に話題となった書籍の保存問題を契機にバンドの使用が問題視されるようになって来た。バンドあるいはアルミニウムイオンが紙の劣化を促進することは良く知られた事実である。図 1 にその代表的な例を示す。未晒クラフトパルプを各種薬品で pH を調整して抄紙した場合の引張強さを比較してある。塩酸や硫酸で酸性条件にした場

図 1 各種薬品で pH 調整して抄紙した紙の裂断長（紙料は UKP）

合よりも、硫酸アルミニウムを使って pH を調整した場合の方が強度低下が著しい。このことから硫酸根の影響よりはアルミニウムイオンが劣化におよぼす影響が大きいことが分かる。またアルカリ性領域でも紙力は低下する。すなわち紙力を維持するためには pH を調整せず、得られたパルプをそのまま使うのが最も良いことになる。更に古紙としてリサイクルした場合の抄紙 pH と紙力の関係を図 2 に示す。上の 2 本の曲線はカレンダー掛けなしでリサイクルした場合の pH=4.5 および 7 のときの紙力（相対引裂強さで表示）の低下を示しているが、6 回のリサイクル後でも 80%以上の紙力が維持されている。しかしながら、カレンダー掛けをした場合は（下の 2 本の曲線）紙力の低下が著しく、特にバンドを 5%添加した pH=4.5 の

図 2 リサイクル回数と相対引裂強さの関係（紙料はフリーネス 40° SR の UKP）

場合では、6 回目のリサイクルで紙力は約半分までに低下する。

古紙の利用率の拡大は古紙の選別を困難にし、塗工紙混入の増大につながる。従って古紙を有効利用するためには塗工紙に含まれる顔料も十分に回収して製紙用原料として再利用することが望ましい。塗工顔料に含まれる炭酸カルシウムの回収は酸性条件下では不可能であり、中性条件下で回収・抄紙しなければならない。現在の主要地域における製紙用原料の使用比率を図 3 に示す。ヨーロッパでは填料の使用比率が高く、特にドイツでは古紙に由来する填料を合わせるとその

図 3 主要各地域での製紙原料使用比率

使用比率は17%にも達する。一方、米国や日本では填料の使用率は5%程度である。

安価な填料である炭酸カルシウムを多量に使い、古紙に由来する顔料も回収利用するためには、バンドを使わない中性抄紙システムが要求される。填料の利用は原料コストの大幅な削減になる。

白水系中の硫酸根の存在は工場設備の腐蝕を増進させることとなる。その一例を表1に示す。ステンレス(SUS 304)でも徐々に腐蝕が進行する。コンクリートは全く抵抗がない。

バンドを使う事による問題点を挙げると：①紙力の低下、②安価な炭酸カルシウムが使えない、③塗工古紙中の灰分の回収不可、④設備の腐蝕促進である。

この様に環境保護の立場から古紙の利用率を更に上げ、且つパルプ繊維や填料（古紙からの回収もふくめて）を有効に利用して行くためには、酸性抄紙から脱却してバンドなしの抄紙システムを確立する必要がある。ちなみに主要各国の中性化率を図4に示す。日本における中性抄紙は紙・板紙合わせても15%程度である。ヨーロッパではすでに半分以上の紙・板紙が中性であり、図3に示す様に古紙と共に填料も回収利用されている。北米でも30%以上に達しており中性化の傾向はさらに促進されつつある。

中性抄紙（バンド不使用）系のウェットエンド化学

上述した様に硫酸アルミニウムはロジンサイズ剤の

定着に不可欠のものであると同時に紙力低下をもたらす。しかしながら、現在のウェットエンド化学は酸性抄紙を主体に開発されたものであり、ポリアクリルアミド(PAM)に基づいた歩留向上剤や紙力増強剤が主に使用されている。アルミニウムイオンの存在しない系で抄紙するにはウェットエンド化学を見直す必要がある。そのためには硫酸アルミニウム（バンド）の役割を他の薬品で代替しなければならない。ロジンに代わる中性系でのサイズ剤としてはAKDやASAの様な合成モノマーとラテックスと同様な特性を持つ合成ポリマーがある。これらのサイズ剤の定着にはバンドを必要とはしない。

アルミニウムイオンはその高いカチオン性のために、パルプや填料の歩留に寄与すると同時にピッチ等のアニオン性有害物質の除去にも効果がある。これらの役割はカチオン性の高い薬品で代替することができる。その代表的な薬品はポリエチレンジアミン(PEI)である。PEIは他のカチオン性薬品、例えばカチオンでんぷん、カチオンPAM等に比較して非常に高いカチオン化度を持っている(図5参照)。しかもこのカチオン性は幅広いpH領域で維持されているために、酸性領域のみならず、中性抄紙条件下でもその効果はほとんど変わらない。

以下、様々な薬品の作用を比較しながらPEIを核とした薬品システムの応用について述べる。

フロキュレーション（歩留と汜水性）

マシンの操業性からみるとパルプの歩留および汜水性が重要であるが、製造された紙の特性からみると地合が最も基本的な因子となる。これらの特性を支配するのはパルプや填料が形成するフロクの量、質、状態である。フロキュレーションの形態としてはその大きさ、形、強さなどがあるが、ホモ凝集かヘテロ凝集の違いも重要である。PEIおよびPAMによるフロ

表1 硫酸バンドによる各種材質の腐蝕速度

材 質	腐 蝕 速 度
炭 素 鋼	1 ～10 mm/年
ステンレス	0.1～ 1 mm/年
コンクリート	抵抗なし

図4 主要各地域での中性抄紙比率

Charge density at pH 4.5 (mequiv/g of active substance)

図5 主要薬品のカチオン化度（ミリ当量/g）

表 2 PEI および PAM の凝集作用

	PEI	PAM
大きさ	小さい	大きい
堅 さ	柔らかい	堅 い
強 さ	弱 い	強 い
形 態	ヘテロ凝集	ホモ凝集
主な結合	静電力	分子間力
メカニズム	パッチモデル	高分子架橋

キュレーションの作用の違いを表 2 に示す。

このような違いは PEI および PAM の基本特性に由来する。PEI は 3 次元構造を持った小さな球状の粒子でありカチオン度が非常に高い。これと対照的に PAM は鎖状の高分子で水中では十分に伸長されているがカチオン度は低い。

PAM をパルプ調成工程で添加すると微細繊維や填料が凝集し強固なフロックを形成するのでワンパスリテンション (OPR) は上がるが、フロックが大きいために地合いは良くない。PEI を使うと微細繊維や填料はパルプ繊維表面にヘテロ凝集するので形成されるフロックも小さく凝集力も PAM の場合よりは弱い。したがって汙水性は上がるが歩留はあまり上がらない。しかしフロックは小さいので地合は改善される。

PEI および PAM による凝集は様々な結合様式が作用しており、特定の結合様式のみでなくそれらの統合である。大概の配分は表 3 の通りである。

すなわち PEI は静電的引力による結合が主体であり結合力も強い。一方、PAM は主に水素結合により凝集するので結合力も弱く剪断応力の影響を受けやすい。さらに PEI のカチオン化度はほとんど pH に影響されないの、酸性領域から中性領域まで広い範囲でその効果が維持されるが、PAM の場合は酸性領域でのみその効力を発揮する。

抄紙工程の基本操作の大部分は脱水と乾燥工程である。従って脱水・乾燥の効率を高めることは直ちに省エネルギーに繋がる。PEI および PAM のプレス工程での脱水効果の比較を表 4 に示す。プレス後での水分

表 3 PEI と PAM の結合エネルギーと結合比率

結 合 形 態	結合エネルギー (kcal/mol)	PEI (%)	PAM (%)
イオン結合	10 ~ 30	50	20
水 素 結 合	4 ~ 6	40	60
ファンデルワールス力	0.5 ~ 2	10	20

表 4 歩留向上剤によるワイヤパート、プレスパートでの脱水率および相対蒸気消費量

	無添加	PEI	PAM
ワイヤパート後の水分 (%)	80	79	78
プレスパート後の水分 (%)	57	55	56
蒸気使用量 (ton/ton)	1.40	1.20	1.30
生 産 量 (%)	100	110	104

量が 1% 違うことによりドライヤパートでの蒸気使用量は約 10% 節約され、その結果、生産性の向上に大きく寄与することになる。

このように PEI と PAM はそれぞれ特徴があり、どちらが効果的に作用するかはマシンの操業条件によって異なる。両方の良さを同時に満足させる方法として PEI とアニオン性 PAM あるいは非イオン性 PAM の組み合わせや、アニオン／カチオン PAM の組み合わせ等が提案されている。しかしこれらの方法は 2ヶ所添加となり、添加量の調整など操業が複雑になるため広範囲には使用されていない。この問題を解決したのが BASF 社が新しく導入した「ポリミックス」システムである。このシステムでは PEI とカチオン PAM を同時に単一添加装置で抄紙調成工程の適切な箇所に添加する事により歩留と汙水性の向上を達成させる方法である。しかもこの「ポリミックス」システムは酸性抄紙から中性抄紙のいずれの操業条件でも適用することができる。

有害物質の除去

紙の原料となる紙料中に混入してくる大きな異物はスクリーンやクリーナで除去できるが、コロイド状の粒子や溶解している物質の除去は困難である。それらは木材成分に由来する樹脂分やリグニン、古紙に由来するホワイトピッチや粘着物質、あるいはテンブン等の様々な添加薬品で未定着なものなどである。これらの有害物質はアニオン性のものが大部分であるので、それらを抄紙系の外に取り出すためにはカチオン性の薬品が有効に作用する。

ピッチトラブルを解決する方法としては、もちろんバンドを添加することはよく知られた方法であり、タルクのような表面エネルギーの大きな粉体に吸着させる方法もある。純粋な PEI あるいは変性 PEI は広範囲なカチオン化度のものがあるので、有害物質のタイプや量に応じて、最も効果のあるカチオン化度の PEI を選択することによりピッチトラブルを効果的に解決することができる。PEI 処理によるマシン白水中のピッチ粒子の数をヘマシトメータ (顕微鏡血球計数板) で

白色度、総インク面積率の測定用には測定データの信頼性を上げるため、3 g 相当の原料を 500 cc に希釈し、硫酸バンドを用いて微細成分を定着させ (pH 5.5) さらにワイヤー上に No. 2 のろ紙を敷いて、微細成分が逃げないようにして作成したハンドシートを使用した。また、パルプそのものの白色度の測定や未剥離インクの測定には 5 g 相当の原料を 150 メッシュのふるいを用いて完全洗浄してから作成したハンドシートを使用した。

図 4 離解時の遊離インクと未剥離インク

図 5 アルカリ添加比率と完成白色度

図 6 原料濃度と反応薬液濃度

サイズ毎のインク面積比較

(たとえば、NaOH 0.1~0.3%)。

一方、低・中濃度ハイドラパルパシ離解の欠点と言われていた異物の細分化については図 7 に示すようなハイドラパージシステムや図 8 に示す高濃度微スリットスクリーンシステムによって解決された。

50 T/D 以下の小容量システムの場合は 9% バッチ離解のミドコン (Middle Consistency) パルパとハイドラパージ III の組み合わせで 1 バッチ毎の異物をハイドラパージ下部のドレーナへ直接ブローするが、大容量システムの場合は 4~6% 連続離解の D 型ハイドラパルパとし、パルパ内に滞留する粗離解原料を直接抜き出し、30~40 kW/m² の特殊 D 型ケーシングを持つハイドラパージ II で補助離解・選別を行い紐状異物、粘着・フィルム状異物を粗大な状態で数分毎にセレクトページから排出し、パルパ内に常にクリーンに保つ。

表 1 に示すようにハイドラパージ II、III は 21/24 型、33/36 型の 2 機種、セレクトページは 30 型、45 型の 2 種類を用意している。

このハイドラパージシステムによりパルパのノーブローが実現し、省人化、パルパの能力アップ、後工程の異物トラブルの解消等多くのメリットが生まれた。

また、高濃度 (2.5~3.5%) で高レベルな精選が可能な PSD/PSL ウルトラスクリーン (ディンプル/レーマンシリンダ内蔵、0.25~0.55 mm スロット幅) で後段の剥離・分散工程を通過する前に異物の除去を完了させる。

使われている。ロジンの定着にはバンドが必要である。中性抄紙系ではロジンが使えないので、それに替わるサイズ剤として AKD や ASA の様な合成サイズ剤が開発された。また酸性・中性を問わず両方の条件で使用可能な高分子タイプのサイズ剤が開発されたことにより紙のサイズ方法が多様化した。

高分子サイズ剤は当初表面サイズ剤として開発されたものであるが、化学的変成によってカチオン化度を変えることにより、内添サイズ剤としても利用される様になった。高分子として使われるものはアクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、スチレン、アクリルニトリル等をベースにしてカチオン性助剤あるいはカチオン性分散剤でラテックス状にしたものである。カチオン電荷をもっているため、それ自身でパルプ表面に定着し、ドライヤーパートで加熱され、ポリマーが軟化し紙表面に拡がり疎水性膜を形成する。従って

マシン上で直ちにサイズ効果が発揮されるので、サイズ度のコントロールが容易である。pH や紙料にも左右されず、貯蔵安定性も高いので操業上も簡易化される。

数種の紙料を用いて AKD およびアクリル系の高分子サイズ剤を内添して抄紙した手漉紙のサイズ試験(コップ)結果を夫々図 10 および図 11 に示す。AKD でサイズした場合、紙料が異なるとサイズ発現効果が異なり、上質紙では少量で効果が発揮されるが、GP や古紙を含む場合は多量の AKD を必要とする。一方、高分子サイズ剤は紙料の種類に全く関係なく一定のサイズ効果を発揮するので、マシン操業上紙料の変動を考慮する必要はなくなる。

更に高分子サイズ剤の特長は、サイズ効果を達成するのみならず、紙力の向上に貢献し、特に表面強度が上昇し、その結果として印刷適性が改善されることで

図 10 各種紙料に対する AKD サイズ剤の効果

図 11 各種紙料に対する高分子サイズ剤の効果

The surface strength of
supercalandered gravure paper
60 g/m²
IGT dry pick strength (top side)

IGT wet pick strength (top side)

図 12 スーパーカレンダー紙のプルーフパウ・オフ
セット印刷試験結果

ある。一例として SC 紙のオフセット印刷試験結果を
図 12 に示す。

空気含有量とマシン操業性および紙品質

抄紙工程は大量の水に分散しているパルプを漉き取
ることが基本である。この工程を機械的に高速で行う
過程の中で水中にかなりの量の空気が小さな泡となっ
て取り込まれ操業上および紙品質上障害となる。パル
プ懸濁液中に存在する空気量と紙質に及ぼす影響を図
13 に示す。空気量が増えるに従い沝水性は大きく改善
され、紙のポロシティーも増大する傾向にある。しか
し一方では坪量がわずかに減少することになり、裂断
長や湿潤強度も低下し平滑度も低下する。このように
パルプ中に溶存している空気は様々な影響をおよぼす。
従って系内の表面の泡を消すだけでなく溶存している
微細空気泡を効率的に除去する必要がある。

抄紙工程中で発生する液表面の泡を除去するにはオ
イルタイプの消泡剤が有効であるが、系内に溶解して
いる極微細な気泡は容易には除去できない。しかもこ
の気泡が悪影響を及ぼす主要因である。このような
泡を除去するにはエマルジョンタイプの脱気剤が有効
である。エマルジョンは水中にすばやく分散して溶解
している極微細な気泡を凝集させて大きな気泡にして
表面に浮遊させた後、泡を破裂させて除去する。

またエマルジョンタイプの特徴はサイズ剤の効果を
妨げないので、ロジンサイズや他のサイズ剤を有効に
使用することが可能になる。

新コンセプトの要点

地球に優しい紙作りを目指す製紙産業にとって原料
である木材や石油（エネルギー）および水資源を最も
有効に利用する方法を確立することが求められている。

図 13 紙品質に及ぼす空気量の影響

森林の保護の観点からは可能な限り古紙をリサイク
ルし、伐採する木材を最小限にしなければならない。
エネルギーや用水の原単位を削減するには適切な薬品
システムの選択が重要である。

すでに述べたように古紙の強度を維持しリサイクル
をより効果的に行うには中性抄紙が有利となる。中性
抄紙にすることにより安価な填料である炭酸カルシ

表 5 現行酸性抄紙システムと“新コンセプト”の使用薬品比較

	従 来 法 酸性抄紙, pH=4.5	新 コ ン セ プ ト 中 性 抄 紙, pH=7
マシン操業性	バ ン ド	ポリミン
ピッチ・付着物コントロール	バ ン ド	ポリミン／カチオファスト
サイズ剤	ロジン+バンド	バソプラスト
紙力増強剤	PAM系	PAM系(少量)
消 泡 剤	アフラニール	アフラニール
歩留・汙水剤	PAM+バンド	ポリミン (+PAM)
排水処理	PAM+バンド	ポリミン

ウムの利用が可能になる。古紙の回収が進むと古紙中に塗工紙の混入が増大することになる。塗工層にはクレー以外に多量の炭酸カルシウムが使われている。これらをパルプと同様に回収し製紙原料として使うためには系を中性化する必要がある。現にヨーロッパでは古紙中の填料もほとんど完全に回収しているの、新聞用紙の灰分量も8～12%と非常に高い。しかし日本では2～4%と低い水準にある。

従来の酸性抄紙系で一般に使用されている薬品システムと本稿で提案したバンドを使わない新しいコンセプトに基ずく中性抄紙系での使用薬品を表5に列記した。従来の酸性抄紙系ではバンドを主体とした薬品構成になっているが、中性抄紙系ではポリミンを主体にし高分子サイズ剤を使用する新しいコンセプトに基ずく薬品システムである。ポリミンは高カチオン性のためにパルプ繊維や填料との親和性が非常に高く、重金属や芳香族ハロゲン化物も含まれていないので、排水やスラッジへの水質汚濁負荷も全くない。更にこの新コンセプトによる抄紙システムによって達成される効果を表6に列記した。従来のロジン・バンド系と比べると全薬品コストははる程度高くなる傾向にあるが、生産性の増加を考慮すると全生産コストは安くなる。

表 6 “新コンセプト”によって得られる効果

	新コンセプトの利点
1. 生産性	5～10%向上
2. 紙品質	紙力10～20%増加 紙料コストの削減(古紙, 填料)
3. 操業性	洗浄間隔の延長
4. 排水処理	SS 50～90%削減 COD 30～50%削減
5. 清水使用量	大幅削減
6. 全薬品コスト	0～30%増加
7. 全製造コスト	5～10%減少

抄紙機の機械的改善による生産性の向上はほとんど完成の域に達しており、今後の進歩は薬品が寄与する所が大きい時代となりつつある。BASF社は製紙会社との長年の経験から、複雑な物理・化学的な作用に関するノウハウをもとに、個々の工場に対して適合した薬品システムを提供している。ここで提案した新コンセプトとは、中性抄紙あるいはバンドをほとんど使わない抄紙システムを確立することにより、より高品質で且つ環境保全に貢献する薬品システムである。