有機スメクタイトによる粘着物対策

(株)日本紙パルプ研究所 大谷 慶人, 坂本 和彦
本州製紙(株) 若 井 誠

Organophilic Smectite for Sticky Pacification

Yoshito Ohtani^{*1}, Kazuhiko Sakamoto^{*1} and Makoto Wakai^{*2}

^{*1}) Japan Pulp & Paper Research Institute Inc.

^{*2}) Honshu Paper Co., Ltd.

A combination of smectite and cationic surfactant is proposed to alleviate the secondary sticky problems occurring in the wastepaper processing. The contaminants in the white water can be removed by the dissolved air flotation and sedimentation with these chemicals. Furthermore, these chemicals are adsorbed on the stickies and reduce the sticking ability. The suitable formulation and possible application of the chemicals are discussed.

Keywords : Smectite, Cationic Surfactant, Secondary Stickies, Sticky Problem

1. 緒 言

古紙のリサイクルは近年、環境保護意識の高まりで多くの国で注目を集めている。我が国の紙パルプ産業は既に、全パルプ生産の50%の原料を古紙に依存している。この古紙利用率は将来的には更に上げるべきであるが、そのためには幾つかの問題がある。その一つに粘着物問題がある。回収繊維中の軽量異物は時として安定的な紙生産を妨げる。特に感圧接着剤などの粘着物は抄紙機に付着して工場の操業率ばかりでなく紙品質をも低下させる。

現場の技術者は長年この粘着物問題と取り組んできた。最近のスクリーン、クリーナー技術の進歩は目覚ましく、これらの異物の除去を可能にしている。しかし、白水循環の強化により2次粘着物問題といわれる新たな問題が起っている。白水中に分散した粘着物は抄紙ワイヤー、ロール、フェルト、カンバスなどに付着堆積する。これらの粘着物は紙の欠点となるばかりでなく生産性をも低下させる。この2次粘着物問題に対する良好な対処法は現在のところ見当たらない。

この研究は通産省の補助金を得て3年間継続した古紙プロジェクト研究の一部である。我々の目的は古紙

処理および古紙利用に伴い紙パルプ製造時に起る粘着物問題を軽減することにある。この報告は粘着物の分析、粘着物問題の軽減および古紙処理白水の浄化のための新しい薬品について述べる。

2. 粘着物の分析

古紙を使用する新聞用紙製造の3工場、板紙製造の1工場から採取した粘着物を分析した。その結果、粘着物サンプルの殆どはイソブレンポリマーとエチレンビニルアセテート共重合体(EVA)の混合物であった。前者は感圧接着剤由来で、後者はホットメルト接着剤由来である。粘着異物中の両者の存在比は工場の中での採取場所によって異なる。スクリーン、クリーナーリジェクト中の粘着物はほぼ感圧接着剤であるが、ウェットエンドの装置に付着する粘着物は例外無くホットメルト接着剤を含んでいた。ホワイトピッチに類似するドライヤー、カレンダーに付着する粘着物は更にホットメルト含有比率が高かった。感圧接着剤はウェットエンドの装置に付着しやすい傾向にある。他方、ホットメルトはドライヤー、カレンダーセクションで付着堆積する傾向にある。断紙を引き起こした粘着物サンプルは感圧接着剤成分が主体で、ホットメルト含有量は少なかった。上記の粘着物の他に1つの工場の粘着物サンプルからアクリル系ポリマーが検出された。

¹ '92 PAN-PAC PPTC (1992.9.8~10, 東京)において発表した。

3. 古紙白水処理

3.1 粘着物のマスバランス

図1は当研究所の古紙処理プラントで一連の古紙処理を行った時のホットメルト接着剤の流れ図を示す。新聞古紙12 kgにホットメルト (EVA) 60 gを分散添加し、高濃度パルパー、OK フローテーター、双頭式脱水機、2軸ニーダー、パウアーマクネット篩分機処理を行った。各々のフラクションに含まれるホットメルト接着剤はクロロホルム抽出で定量し、初期添加量に対する百分率で表した。フローテーションで44%のホットメルトがフロスとともに除去され、引き続き脱水により13.3%がワイヤーを通過して白水中に移行した。その他のホットメルトはパルプ中に残留した。パルプに伴うホットメルトは既に述べたようにスクリーン、クリーナーで除去可能であると思われる。しかし、白水中に分散するホットメルトの濃度は白水の循環使用の強化により増加するであろう。それゆえ、これらの粘着物の除去は必要不可欠である。

3.2 異物分離のための添加剤

我々は粘着物対策として粘着物の分離効率を上げるための添加剤を検討した。粘着物への吸着性が高い添加剤は白水系のみならず、試料調製および抄紙系で使用可能であると考えられる。

我々は何の様な添加剤が粘着物を含む異物の白水系からの除去効率が高いかを検討した。多くの添加剤を3.1で述べた白水に添加してpH 4.5に調節し、遠心分離を行った後、上澄みの280 nmの光の吸光度を測定した。異物の分離効率は処理後の吸光度の低下で表し

Fig. 1 Flux diagram of hotmelts.

た。種々の添加剤を検討した結果、有機スメクタイトが非常に高い効果を示した。

スメクタイト粒子を陽イオン界面活性剤と混合すると両者は凝集し、図2に示すように有機スメクタイトを生じる。スメクタイトとはモンモリロナイト鉱物群を指し、例としてモンモリロナイト、バイデライト、サポナイトなどがある。この中でモンモリロナイトが代表的である。ペントナイトと酸性白土は天然に産する代表的な鉱物であるが、その主成分はモンモリロナイトで僅かに他のグループの鉱物を含む。

スメクタイト鉱物の結晶は3層構造を持ち、その表面に強く陽イオンを吸着することが出来る。この陽イオン交換能力は鉱物の種類によって異なる。

図3は有機スメクタイト粒子のゼータ電位を示す。ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド (STMAC) を0.1%のスメクタイト溶液に添加し、pHを5.0に調節した後、マルバーン社製ゼータサイザー3型でスメクタイト粒子のゼータ電位を測定した。ゼータ電位はSTMAC添加量の増加に伴って上昇した。マイナスのゼータ電位を0 mVにするために要するSTMACの量はそれぞれの鉱物の陽イオン交換容量 (CEC) に相当する。括弧の中の数字は等電点までに要するSTMAC量 (重量%対スメクタイト) を示す。モンモリロナイトはペントナイトより約3倍多くのSTMACを吸着する。活性白土のCEC値は最も低い。

Fig. 2 Formation of organophilic smectite.

Fig. 3 Zeta potentials of organophilic smectites.

3.3 スメクタイト複合体の異物分離効果

図4は有機スメクタイト粒子の調製法を示す。陽イオン界面活性剤はスメクタイトのCEC値に相当する量を加えた。濾過、乾燥、粉碎後、200メッシュを通過した有機スメクタイト粒子を集めた。

これらの粒子をカチオン性デマンドが0.6ミリ当量/リットルの白水中に添加し、遠心分離した後、異物の除去率を3.2で述べた方法で求めた。

主にベントナイトを用いた時の結果を図5に示す。CTMABとCTMACはそれぞれセチルトリメチルアンモニウムブロミドあるいはクロリドを示し、ORBENは市販の有機ベントナイトである。CTMAB-ベントナイトは800 ppmの添加で90%以上の異物除去が可能であり、他に比べてその効果は極めて高い。

CTMAB-ベントナイトとタルクの効果の違いを図6に示す。0.1%のCTMAB-ベントナイト使用で白水中から90%以上の異物がpH 3.0からpH 9.0の広い範囲で除去できる。しかし、タルクでは0.5%添加しても約50%の除去率しか示さない。このように有機スメクタイトは白水中の異物を除去するのに効果的である。

Fig. 4 Preparation of organophilic smectites.

Fig. 5 Removal of contaminants with organophilic bentonites and talc.

Fig. 6 Comparison of removal effects with organophilic bentonite and talc.

Fig. 7 Effects of the species of cationic surfactants on the contaminant removal.

次に有機スメクタイトに適する陽イオン界面活性剤を検討した。5種類のタイプの骨格を持つ脂肪属4級アンモニウム塩の効果を図7に示す。ここで用いた脂肪属アンモニウム塩の炭素原子の数は12から38である。モノアルキルトリメチルアンモニウムスメクタイト(○)はアルキル鎖が長くなるほど除去効果は高くなる。20から34までの炭素数のジアルキルジメチルアンモニウムスメクタイト(△, □)も高い除去効果を示す。直鎖状のアンモニウム塩はよい結果を示すが、テトラブチルアンモニウム塩(●)などの嵩高い構造を持つアンモニウム塩は効果が低い。同様の結果が種々のアルキルアミンを用いた実験でも得られた。この場合もモノアルキルジメチルアミンなどの直鎖状のアミンとスメクタイトの複合体が高い除去効果を示した。

4. 粘着物の粘着性低下に及ぼすスメクタイト複合体の効果

次にスメクタイト複合体が粘着物表面に吸着した時の粘着物の粘着性失活効果を調べた。粘着テープおよびタック紙を 40℃、30 分間スメクタイト複合体溶液の中に浸漬し、取り出して水で軽く洗った。この粘着材料を 60℃、30 分間の乾燥させた後、図 8 に示すピールテストを行った。粘着性の減少は 10 mm/分の剥離スピード条件での引張り強度から計算した。

タック紙の結果を図 9 に示す。有機モンモリロナイト (□) と有機ベントナイト (○) は他のものに比べて高い効果を示す。Al と Alum はそれぞれ塩化アルミニウムと硫酸アルミニウムを示す。タック紙を 200 ppm の有機モンモリロナイトの溶液に浸漬すると粘着性は完全になる。

図 10 に広い pH 範囲でのベントナイト複合体の効果

Fig. 8 Peel test for sticking tapes and tack papers.

Fig. 9 Effects of smectite composites on the reduction of stickiness.

Fig. 10 Effects of bentonite composites in the different pH.

果を示す。ここでは粘着テープと 200 ppm の複合体溶液を用いた。アルミニウムとベントナイトとの複合体は酸性領域で高い効果を示すものの、中性およびアルカリ性領域では効果を失う。それに対して有機ベントナイトは広い pH 域で高い効果を示す。

5. 白水の加圧浮上処理

有機スメクタイトは白水からの異物除去に効果があることが分かったので、白水の澄清化処理への適用を試みた。異物の分離には凝集沈殿処理 (SED) あるいは加圧浮上処理 (DAF) を行った。図 11 に DAF の模式図を示す。

5.1 DIP 工程の白水

図 12 に有機ベントナイト、硫酸バンド (Alum)、ポ

Fig. 11 Apparatus for dissolved air flotation.

Fig. 12 Clarification of white water with organophilic bentonite, PEI and Alum.

リエチレンイミン (PEI) の効果を比較した。白水は脱インキプラントから採取し、カチオン性デマンドが 2.6 ミリ当量/リットルのものを使用した。Alum と PEI はそれぞれ 1,000 ppm, 120 ppm を添加した。ここで述べる有機ス멕タイトとはス멕タイトと陽イオン界面活性剤の分離添加を意味する。ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド (STMAC) とベントナイトはそれぞれ 880 ppm と 4,000 ppm を別々に添加した。それぞれの添加量は予備実験で得た最適量を添加し、効果は 280 nm の吸光度の減少率で表した。

Alum と PEI は幾分効果を示すが酸性領域のみである。他方, STMAC とベントナイトは広い pH 範囲で極めて高い効果を示し、かつ、DAF に効果的である。

STMAC とベントナイトの使用は脱インキプラント白水の清澄化に効果的であるが、多量のアニオン性異物のために、薬品使用量が膨大となる。そこで、我々は安価な鉄化合物、例えば硫酸第二鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄などによる前処理法を開発した。これらの鉄化合物はアニオン性異物捕捉剤として働く。鉄化合物を用いた凝集沈殿処理後、処理水は未だ十分に清澄化されておらず、残留鉄イオンを含んでいる。引き続き STMAC とベントナイトを用いた DAF 処理で白水はきれいになり、処理水中の鉄イオン濃度は低下する。この場合の鉄塩、STMAC、ベントナイトの添加量はそれぞれ 300, 5, 100 ppm である。

5.2 OCC 処理工程白水

段ボール古紙 (OCC) 処理プラントからの白水には

アニオン性異物の量は少なく、そのため薬品使用量も少なく済む。100 ppm のベントナイトと 5 ppm の STMAC 使用の DAF 処理のみで白水の清澄化が可能である。加えて、DAF で集められたファイン中の 2 次粘着物の粘着性は低下していると思われる。

モデル粘着物を OCC 処理水中に分散させた。浮遊固形物は 0.3% 濃度で固形物中に 5% の粘着物を有する。ミストロンペーパー (マイクロタルク)、Alum、ベントナイトと STMAC 添加後の DAF 処理で集めたファインを用いてブフナーコートでシートを作製した。シートはステンレスプレートにのせ、4 kg/cm² でプレス後、風乾した。ステンレスプレートからシートを剥がし、プレートに付着した粘着物を画像解析により定量した。

図 13 と図 14 はそれぞれイソプレン型およびアクリルエマルジョン型の粘着物を用いた結果を示す。ミストロンペーパーは粘着性失活効果を全く示さないが、Alum は幾分か粘着性を低下させる。ベントナイトと STMAC は両タイプの粘着物の粘着性を著しく低下させ、これらのファインはパルプ原料に戻されても問題は少ないと考えられる。

Fig. 13 Sticky passivation effects of mistron-vapor, Alum, and organophilic bentonite on isoprene-type stickies.

Fig. 14 Sticky passivation effects of mistron-vapor, Alum, and organophilic bentonite on acrylic emulsion-type stickies.

Fig. 15 Application of smectite composites to the recycled water circuit of deinking plant.

6. 古紙処理システムへの適用

スメクタイトと陽イオン界面活性剤を古紙処理システムに応用した場合、図 15 と図 16 の方法が考えられる。前者が脱インキ工程、後者が OCC 処理工程の例である。前者の系では白水はまず鉄塩を用いた凝集沈殿処理で前処理され、次にスメクタイト、陽イオン界面活性剤を用いて加圧浮上処理される。処理白水は循環使用される。後者の系では白水は直接にスメクタイト

Fig. 16 Application of smectite composites to the OCC processing system.

と陽イオン界面活性剤を用いた加圧浮上処理される。処理水はシャワー、洗浄工程などで使用され、ファインはパルプ原料として回収使用される。

7. 結 論

有機スメクタイトは広い pH 範囲で白水中に分散する異物に強く吸着する傾向がある。それらは粘着物表面に吸着され、粘着性を減少させる。そのために古紙処理水循環系に適用でき、2 次粘着物の除去および白水の浄化処理を可能にする。